(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表平8-503903

(43)公表日 平成8年(1996)4月30日

(51) Int.Cl.⁶

酸別記号 广内整理番号

FΙ

B41M 5/00

B 7416-2H

		審査請求	有 予備審査請求 有 (全 72 頁)
(21)出願番号	特願平6-519805	(71)出願人	三菱製紙株式会社
(86) (22)出願日	平成6年(1994)2月28日		東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(85)翻訳文提出日	平成7年(1995)8月18日	(72)発明者	小島 修
(86)国際出願番号	PCT/JP94/00317		東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三
(87)国際公開番号	WO94/20303		菱製紙株式会社内
(87)国際公開日	平成6年(1994)9月15日	(72)発明者	格 正行
(31)優先権主張番号	5/41120		東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三
(32)優先日	1993年3月2日		菱製紙株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者	富増 弘
(31)優先権主張番号	5/111881		東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三
(32)優先日	1993年5月13日		菱製紙株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 浅村 皓 (外3名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録シート

(57)【要約】

支持体上に特定のインク受理層を有するインクジェット 記録シートが開示される。該インクジェット記録シート を用いれば優れた画像が得られる。

【特許請求の範囲】

- 1. 支持体上にインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、インク受理層が、分子量10万以下の低分子量ゼラチンを固形分でインク受理層を構成する固型分総量の30重量%以上、ムコクロル酸をゼラチン含有量に対して固形分で0.1~1.0重量%、並びに分子量10万以下でエーテル化度が1%以下であるカルボキシメチルセルロースからなる成分を含有してなるインクジェット記録シート。
- 2. 支持体が、ポリオレフィン樹脂被覆紙である請求項1記載のインクジェット記録シート。
- 3. 支持体が、ポリエステルフィルムである請求項1記載のインクジェット記録シート。
- 4. ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレン樹脂である請求項2記載のインクジェット記録シート。
- 5. 支持体上にインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該インク受理層が、エチレンオキシド鎖を含有するポリオキシアルキレングリコールと、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸低級アルキルエステル並びに有機ポリイソシアネートから成る群から選ばれた少なくとも1種類の化合物とを反応させて得られる高分子化合物を含有するインクジェット記録シート。
- 6. 高分子化合物が、50,000~300,000の分子量を有するものである請求項5記載のインクジェット記録シート。
- 7. インク受理層が、乾燥固形分として2重量%以上の高分子化合物を含有してなる請求項5記載のインクジェット記録シート。
- 8. インク受理層の乾燥塗布量が、 $1 \sim 3 \ 0 \ \mathrm{g/m^2}$ である請求項5 記載のインクジェット記録シート。
- 9. 支持体が、ポリオレフィン樹脂被覆紙である請求項5記載のインクジェット記録シート。
 - 10. 支持体が、ポリエステルフィルムである請求項5記載のインクジェット記

録シート。

- 11. 支持体上の少なくとも片面にインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該インク受理層表面が、JIS-Z8722で規定される測定方法に従い、JIS-Z8730で規定される該表面の明度指数 L、知覚色度指数 a 及び b が、それぞれ87以上、 $-2\sim+2$ 及び $-3\sim+3$ であるインクジェット記録シート。
- 12. 支持体上の少なくとも片面にインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該支持体がポリオレフィン樹脂被覆紙であり、該支持体のインク受理層を塗工する該樹脂被覆層表面が、JIS-Z8722で規定される測定方法に従い、JIS-Z8730で規定される明度指数 L、知覚色度指数 a 及び b として、それぞれ90以上、 $-2\sim+2$ 及び $-5\sim0$ であるインクジェット記録シート。
- 13. 支持体上の少なくとも片面にインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該インク受理層表面が、JIS-Z8722で規定される測定方法に従い、JIS-Z8730で規定される該表面の明度指数L、知覚色度指数a及びbが、それぞれ87以上、-2~+2及び-3~+3であり、且つ該インク受理層成分が、主として非球状カチオン性コロイダルシリカ及びバインダーで構成されてなるインクジェット記録シート。

【発明の詳細な説明】

インクジェット記録シート

技術分野

本発明は、主として水性インクを使用するインクジェット記録シートに関するものである。更に詳しくは、優れた画像が得られるインクジェット記録シートに関するものである。

背景技術

インクジェット記録方式は、種々の作動原理によりインクの微小液滴を飛翔さ せて紙等の記録シートに付着させ、画像・文字等の記録を行なうものである。イ ンクジェットプリンターは、高速印字性や低騒音性に優れ、記録パターンの融通 性が大きい、現像一定着が不要等の特長があり、複雑な画像を正確、且つ迅速に 形成することができる点で注目されており、特にコンピューターにより作成した 文字や各種図形等の画像情報のハードコピー作成装置として、種々の用途におい て、近年急速に普及している。又、複数個のインクノズルを使用することにより 、多色記録を行うことも容易である。多色インクジェット方式により、形成され るカラー画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画に比較し て、遜色のない記録を得ることが可能であり、更に作成部数が少ない用途におい ては、写真技術によるよりも安価で済むことから広く応用されつつある。最近、 特に注目されているインクジェットプリンターの利用分野としては、写真に近い 画質が要求される印刷分野におけるカラー版下の作製やデザイン部門でのデザイ ンイメージのアウトプット等のフルカラー画像記録等である。更に、コンピュー ターで作成した画像情報をインクジェットプリンターにより透明な記録シートに 記録し、これをOHP(オーバーヘッドプロジェクター)の原稿として会議のプ レゼンテーション等にも利用されている。

このインクジェット記録方式で使用される記録シートとしては、通常の印刷、 或は筆記用上質紙やコーテッド紙を用いることができる様に、装置やインク組成 の面から努力がなされてきた。しかし、高速化・高精細化、或はフルカラー化等

インクジェット記録装置の性能の向上や用途の拡大に伴い、記録シートに対して

も、より高度な特性が要求されるようになった。即ち、当該記録シートとしては 、印字ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が早 くて、印字ドットが重なった場合においてもインクが流れ出したり滲んだりしな いこと、印字ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、且つ周辺がくっ きりしてぼやけないこと等が要求される。特に、カラー記録の場合は、イエロー ・マゼンタ・シアン・ブラックの単色記録だけでなく、これらの色を重ねる重色 記録がなされ、インク付着量が更に多くなるために極めて厳しい性能が要求され る。

更に、OHP用に従来のインク吸収層を用いた場合、たとえ透明な支持体を用いても、多孔質インク吸収層が光透過性を悪化させるという問題点があった。又、インク吸収層の表面が非多孔質の場合には光透過性は改良されるが、水性インク受容性が劣るために、画像記録印字後、インクがシート表面に長時間残存して、プリンター内でのシート搬送時に、インクが擦れて画像を汚す問題が発生する

このような問題点を解決するために、インク受容性の高い透明なインク吸収層を設けたインクジェット記録シートが多数提案されている。例えば、特開昭60-168651号公報ではポリビニルアルコールとポリアクリル酸系水溶性高分子の使用、特開昭60-262685号公報ではヒドロキシエチルセルロースの使用、特開昭61-181679号公報ではカルボキシメチルセルロースとポリエチレンオキサイドの混合物の使用、特開昭61-193879号公報では水溶性セルロースとポリビニルピロリドンの混合物の使用、特開昭62-263084号公報では特定pHのゼラチン水溶液から形成された受理層、又、特開平1-146784号公報ではゼラチンと界面活性剤の混合物の使用、等がそれぞれ提案されている。

これらの公報に記載されたインクジェット記録シートは、光透過性に優れ、インクの受容性が改善されてはいるが、まだ不十分であり、特にドットの再現性が不十分で、高画質カラーハードコピー材料として供することはできなかった。

本発明の目的は、優れた高画質のインクジェット記録シートを提供することにある。

インクジェット記録用のインクとしては、プリンターヘッド中のコンジットや

ノズルのインクの目詰り防止及び吐き出し特性向上等を図るため、主に水と多価 アルコールを主成分とするインクが使用されているが、高画質のインクジェット 記録を得るためには、インク受理層がこのようなインクを迅速に吸収し、しかも 拡散させないことが重要である。

発明の開示

本発明者らは、前述の問題点を解決するため鋭意検討を重ねた結果、支持体上に、特定のインク受理層を設けることにより、高画質のインクジェット記録シートの得られることを見い出した。

本発明の第1の側面においては、支持体上にインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、インク受理層が、分子量10万以下の低分子量ゼラチンを固形分でインク受理層を構成する固型分総量の30重量%以上、ムコクロル酸をゼラチン含有量に対して固形分で0.1万至1重量%、並びに分子量10万以下でエーテル化度が1%以下であるカルボキシメチルセルロースからなる成分を含有するインクジェット記録シートが提供される。

本発明の第2の側面においては、支持体上にインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、インク受理層が、エチレンオキシド鎖を含有するポリオキシアルキレングリコールと、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸低級アルキルエステル並びに有機ポリイソシアネートから選ばれた少なくとも1種類の化合物とを反応させて得られる高分子化合物を含有するインクジェット記録シートが提供される。

さらに本発明者らは、インク受理層表面CIELAB (Commission Internationale de 1 "Echairage" 奨励のL*a*b*色彩系略語)による明度指数L、知覚色度指数 a 及びb が特定の範囲内にあるとき、視覚的に優れた白色度を示し、画像の鮮鋭度が高く、色再現性が良好になることを発見した。

即ち、本発明の第3の側面においては、支持体上の少なくとも片面にインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該インク受理層表面が、JIS-Z8730に規定される

該表面の明度指数 L、知覚色度指数 a 及び b の値が、それぞれ 8 7以上、 $-2\sim$ + 2及び $-3\sim$ +3であるインクジェット記録シートが提供される。

本発明の第4の側面においては、支持体上の少なくとも片面にインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該支持体がポリオレフィン樹脂被覆紙であり、該支持体のインク受理層を塗工する該樹脂被覆層表面が、JIS-Z872で規定される測定方法に従い、JIS-Z8730で規定される明度指数L、知覚色度指数a及びbとして、それぞれ90以上、-2~+2及び-5~0であるインクジェット記録シートが提供される。

本発明の第5の側面においては、支持体上の少なくとも片面にインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該インク受理層表面が、JIS-Z8722に規定される測定方法に従い、JIS-Z8730に規定される該表面の明度指数L、知覚色度指数 a 及び b の値が、それぞれ87以上、-2~+2及び-3~+3であり、且つ、該インク受理層成分が、主として非球状カチオン性コロイダルシリカ及びバインダーで構成されるインクジェット記録シートが提供される。

先ず、本発明の第1の側面について説明する。インク受理層に含まれるゼラチンとしては、分子量10万以下のものが用いられる。分子量が10万を超える場合には、カルボキシメチルセルロースとの相溶性が悪化して、インク受理層の画像濃度の均一性が低下する。

ゼラチンとしては、動物のコラーゲンを原料としたゼラチンであれば何れでも使用できるが、豚皮、牛皮、牛骨から得られるコラーゲンを原料としたゼラチンが好ましい。更にゼラチンの種類としては、特に制限はないが、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、ゼラチン誘導体(例えば、特公昭38-4854号公報、同昭39-5514号公報、同昭40-12237号公報、同昭42-26345号公報、米国特許第2525753号公報、同第2594293号公報、同第2614928号公報、同第2763639号公報、同第3118766号公報、同第3132945号公報、同第3186846号公報、同第3112553号公報、英国特許第861414号公報、同第1033189号公報等に記載の

ゼラチン誘導体)を単独又はそれらを組み合わせて用いることができる。

ゼラチンのゼリー強度(PAGI法、ブルーム式ゼリー強度計による)としては、150g以上、特に200~300gであることが好ましい。

インク受理層の塗布量は特に制限はないが、固形分として3~50g/m²が好ましく、更に好ましくは5~30g/m²である。インク受理層の塗布量が3g/m²未満の場合には、インクの受容性が劣り、印字後インクが受理層から溢れてしまう。又、50g/m²を超える場合には、インクの受容性は向上するが、インクの受理層のひび割れ、カール等の問題が発生する。

ムコクロル酸のゼラチンに対する割合は、固形分で0.1~1.0重量%であることが好ましい。ムコクロル酸の割合が0.1重量%未満である場合には、受理層皮膜の硬化が不十分であり、印字後受理層が流れ出す恐れがある。又、1.0重量%を超える場合には、インク受容性が劣りドット再現性が悪化する。

カルボキシメチルセルロースの分子量は10万以下で、エーテル化度は1%以下である。分子量が10万を超えるものやエーテル化度が1%を超えるものは、 粘度が高く、塗布性が悪化する。

カルボキシメチルセルロースのゼラチンに対する割合は、本発明を構成する範囲において特に制限はないが、インク受容性やドット再現性を向上させるに、カルボキシメチルセルロースとゼラチンの重量比を5/95から70/30の範囲にするのが好ましく、10/90から60/40の範囲にするのが更に好ましい

インク受理層には、バインダーに加えてドット再現性を向上させる目的で、界面活性剤を添加することができる。用いられる界面活性剤は、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系のいずれのタイプでもよく、又、低分子のものでも高分子のものでもよい。1種もしくは2種以上界面活性剤をインク受理層塗液中に添加するが、2種以上の界面活性剤を組み合わせて使用する場合は、アニオン系のものとカチオン系のものとを組み合わせて用いることは好ましくない。界面活性剤の添加量は、固形分量でインク受理層を構成するバインダー100gに対して0.001g~5gが好ましく、より好ましくは0.01~3gである

インク受理層には、上記の界面活性剤の他に、無機顔料、着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤等の公知の各種添加剤を添加することもできる。

インク受理層塗液の塗布方法としては、例えば、スライドホッパー方式、カー

テン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式 、ロッドバーコーティング方式等の通常用いられている塗布方法が用いられる。 又、インク受理層は、支持体の少なくとも片面に設けられるが、カールを防止 する目的で、支持体の両面に設けてもよい。

支持体として用いることができるポリエステルフィルムは、その厚さに特に制限はないが、ハンドリング性とプリンターの通紙適性から $10\sim200$ μ m程度のものが好ましい。

支持体として用いることができるポリオレフィン樹脂被覆紙の厚さについても特に制限はないが、ハンドリング性とプリンターの通紙適性から、 $50\sim300$ μ m程度のものが好ましい。

樹脂被覆紙用の原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、好ましくは、例えば、写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては、天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には、一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。更に、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

又、原紙は、抄造中または抄造後、カレンダー等にて圧力を印加して圧縮する 等した表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は30~250g/m²が好ま しい。

ポリエチレン樹脂としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密 度ポリエチレン又はこれらの混合物が使用できる。ここで言う低密度ポリエチレ ンとは、密度が 0.915~0.930g/cm³のものであり、通常高圧法で製造されるものである。一方、高密度ポリエチレンとは、密度が 0.950g/cm³以上のものであり、通常低圧法或は中圧法で製造されるものである。これらのポリエチレン樹脂は、各種の密度及びメルトフローレートを有するものを単独に又はそれらの二種以上を混合して用いることができる。

樹脂被覆紙の樹脂層の構成は、単層、二層以上の多層のいずれであっても良い 。この場合にも、上記のポリオレフィン樹脂を単独に又は二種以上を混合して用い

ることができる。又、多層の各層を互いに異なる組成とすることも同一の組成と することもできる。多層からなる樹脂層を形成する方法としては、共押出コーティング法と逐次コーティング法のいずれを採用しても良い。

樹脂被覆紙の被覆樹脂層の厚みとしては特に制限はないが、一般に $5\sim50~\mu$ mの厚みに表面のみ、又は表裏両面にコーティングされる。

樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウム等の白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076等の酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルー等の青色顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫等のマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤等の各種の添加剤を適宜組み合わせて加えることができる。

樹脂被覆紙は、走行する原紙上に、加熱溶融したポリエチレン樹脂を流延する、いわゆる押出コーティング法により製造される。又、樹脂と原紙との接着性を向上させるために、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理等の活性化処理を施すことが好ましい。支持体のインク受理層が塗布される面(表面)は、その用途に応じて、光沢面、マット面等を有し、特に光沢面が好ましく用いられる。必ずしも裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面或は必要に

応じて表裏両面にも、コロナ放電処理、火炎処理等の活性処理を施すことができる。

支持体には、搬送性をよくするために、帯電防止性又はカール防止性のバック コート層を塗設することができる。バックコート層には、無機帯電防止剤、有機 帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤等を適 宜組み合わせて添加せしめることができる。

第1の側面においては、ゼラチンは、インクを速やかに吸収して、インクがシート表面に長時間残存することによって乾燥定着時間が長くなることを防止する。また、ムコクロル酸の添加量をゼラチンに対して固形分で0.1~1.0重量%

に限定することにより、ゼラチンの架橋度を制御して適度な吸水性と耐水性を付与する。更に、カルボキシメチルセルロースは、ゼラチン皮膜の膨潤を抑制することにより、インクドットの余分な拡散を防止する効果がある。

次に本発明の第2の側面について説明する。インク受理層に含まれる高分子化合物の製造に用いられる一成分は、ポリオキシアルキレングリコールである。このポリオキシアルキレングリコールは、活性水素基を2個有する有機活性水素化合物にエチレンオキシドを含有するアルキレンオキシドを付加重合させることにより得られる。該有機活性水素化合物の具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4ーブタンジオール、1,6ーへキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、シクロへキシルアミン等が挙げられる。

又、付加重合に使用するアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシドを必 須成分とするが、その他にプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオ キシド等が挙げられる。

ポリオキシアルキレングリコールと反応せしめられる多価カルボン酸又はその 無水物、或は低級アルキルエステルの具体例としては、例えば、

- a)マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、イタコン酸、トリメリト酸、ピロメリト酸、若しくはダイマー酸等、
- b) 上記 a) のモノメチルエステル、ジメチルエステル、モノエチルエステル、 ジエチルエステル、モノプロピルエステル、ジプロピルエステル、モノブチルエ ステル又はジブチルエステル等、
- c) 上記 a) に記載した酸の無水物、等が挙げられる。

又、ポリオキシアルキレングリコールと反応せしめられる有機ポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、4, 4'ーメチレンビスー(フェニルイソシアネート)、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジ

イソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4-メチレンビスー(シクロヘキシルイソシアネート)、4,4-イソプロピリデンービスー(シクロヘキシルイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

上記高分子化合物の分子量は、50,000~300,000の範囲であることが好ましい。分子量が50,000未満である場合には、耐水性に劣り、印字後にインク受理層が溶解し、鮮明な画像が得られない。又、分子量が300,000を超える場合には、塗液粘度が増大して塗布画質が悪化する等塗布性が低下する問題を生じる。

インク受理層の乾燥塗布量は、 $1\sim30 \,\mathrm{g/m^2}$ が好ましい。インク受理層の塗布量が $1 \,\mathrm{g/m^2}$ 未満の場合には、インクの受容性が劣るため、印字後インクがインク受理層から溢れ、画像の色混じりや擦れによる汚染が発生しやすくなる。又、 $30 \,\mathrm{g/m^2}$ を超える場合には、インクの沈み込みによる画像解像度の低下や、記録シートのカール等の問題が発生する。

インク受理層には、上記高分子化合物の他に被膜強度の向上、耐水性の付与等を目的として各種バインダーを添加することができる。バインダーとしては、澱粉又はその変性物、各種ゼラチン、ポリビニルアルコール又はその変性物、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース

等の水溶性高分子、SBRラテックス、NBRラテックス等のラテックスが好ましい。

前記高分子化合物の配合量としては、インク受理層の乾燥重量に対して2重量%以上が好ましい。配合量が2重量%未満の場合には、本発明の効果が十分に発揮されず、高画質のインクジェット記録シートを得ることができない。

インク受理層には、塗布性を向上させる目的で、界面活性剤を添加することができる。界面活性剤は、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性のいずれでも良い。界面活性剤の分子量については特に制限はなく、2種以上の界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤の添加量は、固形分量でインク受理層100gに対して0.001~5gが好ましく、より好ましくは0.01~3gである。

インク受理層には、更に、第1の側面で挙げた各種添加剤を添加することがで きる。

インク受理層塗液の塗布方法としては、例えば、スライドホッパー方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ロッドバーコーティング方式等の通常用いられている塗布方法が用いられる。インク受理層は、支持体の少なくとも片面に設けられるが、カールを防止する目的で、支持体の両面に設けてもよい。

支持体としては、紙、金属箔、合成紙、布、不織布又はそれらの複合体を用いることができるが、画質の良さ、光沢、平滑性等の点からポリオレフィン樹脂被覆紙やフィルムの使用が好ましい。支持体の厚さについては特に制限はないが、ハンドリング性とプリンターの通紙適性から、50~300μm程度のものが好ましい。

原紙は、抄造中又は抄造後、カレンダー等にて圧力を印加して圧縮する等した表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は30~250g/m²であることが好ましい。

樹脂被覆層は、原紙の片面又は両面に設けることが可能であるが、カール防止 の点から原紙の両面に設けることが好ましい。 支持体として用いられる樹脂被覆紙は、走行する原紙上に、加熱溶融したポリオレフィン樹脂を流延するいわゆる押出コーティング法、又は樹脂エマルジョンを塗布するエマルジョン塗工法により製造される。押出コーティング法による時は、樹脂と原紙の接着性を向上させるために、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理等の活性化処理を施すことが好ましい。エマルジョン塗工法による時は、塗工後に熱カレンダー処理等の平滑化処理を施すことが好ましい。

樹脂被覆紙の樹脂層の構成は、単層、二層以上の多層のいずれであっても良い。この場合、ポリオレフィン樹脂を単独又は二種以上混合して用いることができる。又、多層の各層を互いに異なる組成とすることも同一の組成とすることもできる。多層からなる樹脂層を形成する方法としては、二層以上を一度に塗工しても一層ずつ逐次塗工しても良い。

樹脂被覆紙の樹脂層の厚みとしては特に制限はないが、一般に $5\sim50~\mu\,\mathrm{m}$ であることが好ましい。

樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウム、カオリンクレー等の白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076等の酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルー等の青色顔料や染料、コバルトバイオレットフアストバイオレット、マンガン紫等のマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤等の各種添加剤を適宜組み合わせて加えることができる。

フィルムとしては、透明フィルム及び不透明フィルムのいずれでも良いが、強 度及びコストの点からポリエステルフィルムが好ましい。

支持体のインク受理層が塗布される面(表面)は、その用途に応じて、光沢面 、マット面等を有し、特に光沢面が好ましく用いられる。

支持体には、インク受理層を塗工する以前に、インク受理層塗液の塗布性を向上させるためにサブコート層を設けることができる。サブコート層には、各種水

溶性高分子、ラテックス、硬化剤、界面活性剤等を適宜組み合わせて添加せしめることができる。

第1の側面と同様に支持体には、帯電防止性、搬送性、カール防止性等を付与するために、各種のバックコート層を塗設することができる。バックコート層には、無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤等を適宜組み合わせて添加せしめることができる。

第2の側面においては、エチレンオキシド鎖を含有するポリオキシアルキレングリコールと、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸低級アルキルエステル並びに有機ポリイソシアネートから選ばれた少なくとも1種類の化合物とを反応させて得られる高分子化合物をインク受理層に配合することにより、インクを速やかに吸収して、記録画像の輪郭部分での色混じりやプリンター内でのシート搬送時の擦れ汚れの生じない良好な画質のインクジェット記録シートが得られる。

次に、第3の側面について説明する。

対象物の色調を定量的に測定し、表示する方法として、JIS-Z8722及びJIS-Z8730に規定された方法がある。これらの方法によれば、L, a, bの3つの値によって対象物の色調が表わされる。ここで、Lは明度を表わし、この数値が大きいほど明度が高いことを示す。又、aは赤味を表わし、数値が大きいほど赤味が強く、小さいほど緑色味が強いことを示す。さらに、bは黄色味を表わし、数値が大きいほど黄色味が強く、小さいほど青味が強いことを示す

Lの値は、87以上である。Lの値が87より小さい場合には、白色が灰色がかり、くすんでしまう。

又、a の値は、 $-2\sim +2$ の範囲である。ここで、a の値が-2 より小さい場合には、画像全体が緑色味を帯びてしまうので好ましくなく、+2 より大きい場合には、画像全体が赤味を帯びてしまうので好ましくない。

更に、bの値は、 $-3\sim+3$ の範囲である。ここで、bの値が-3より小さい場合には、画像全体が青味を帯びてしまうため好ましくなく、+3より大きい場

合には、画像全体が黄色味を帯びてしまうため好ましくない。

インク受理層表面のL, a, b の値が本発明の範囲内になるようにするためには、インク受理層中に各種の着色剤を添加することで達成される。

添加される着色剤としては、白色顔料、青色染料、赤色染料、蛍光染料等が挙 げられ、支持体、或はインク受理層の塗工量等に応じて適宜添加量を変えて使用 することができる。

支持体としては、上質紙、中質紙、スーパーカレンダー処理紙、片艶原紙、トレーシングペーパー等の非塗工紙、アート紙、コート紙、軽量コート紙、微塗工紙、キャストコート紙等の塗工紙、ポリエステルフィルム、セルロースアセテートフィルム等のプラスチックフィルム、発泡ポリオレフィン系合成紙、発泡ポリエステル系合成紙等の合成紙、ポリオレフィン樹脂被覆紙、樹脂含浸紙、不織布、布及びこれらの複合体を用いることができる。

インク受理層には、インク吸収性を高めるために、種々の顔料や樹脂が他の添加剤と共に用いられる。このような目的で添加される顔料としては、シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、アルミナゾル、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム

酸化チタン、酸化亜鉛等が挙げられる。又、樹脂としては、澱粉及びその変性物、ゼラチン及びその変性物、ポリビニルアルコール及びその変性物、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸ソーダ、アルギン酸ソーダ、ポリアクリルアミド等の水溶性樹脂、アクリルエマルジョン、酢酸ビニルエマルジョン、SBRラテックス、NBRラテックス等の樹脂エマルジョンなどが使用される。更に、インク受理層には必要に応じて、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性等の界面活性剤、染料定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、粘度安定剤、pH調節剤等の添加剤を添加しても良い。

インク受理層の乾燥塗工量は、1~30g/m²の範囲であることが好ましい。 インク受理層の塗工量が1g/m²未満の場合には、インク受理性が劣るため、印 字後インクがインク受理層から溢れ、画像の色混じりや擦れによる汚染が発生し やすくなる。又、30g/m²を超える場合には、インクの沈み込みによる画像解像度の低下や、記録シートのカール等の問題が発生する。

インク受理層塗液の塗工方法としては、ロッド方式、ワイヤーバー方式、スライドホッパー方式、カーテン方式、エクストルージョンダイ方式、エアーナイフ方式、ロール方式、ブレード方式等の一般的な塗工方法が用いられる。

本発明のインクジェット記録シートにおいて、インク受理層は、単層又は二層 以上の多層のいずれであっても良い。多層の場合、各層を互いに異なる組成とす ることも同一の組成とすることもできる。多層を形成する場合、二層以上を一度 に塗工しても、一層ずつ逐次塗工しても良い。

本発明のインクジェット記録シートにおいて、インク受理層は、支持体の少な くとも片面に設けられるが、両面印字を行う、或はカールを防止する等の目的で 、支持体の両面に設けても良い。

第3の側面においては、インク受理層表面の明度指数 L、知覚色度指数 a 及び b の値を特定範囲内にすることにより、視覚的に優れた白色度を有し、画像の鮮 鋭度が高く、色再現性が良好なインクジェット記録シートが得られる。

次に第4の側面について説明する。支持体としては高い白色度、光沢及び平滑性を有しており、良好な画質が得られる点から、ポリオレフィン樹脂被覆紙の使

用が好ましい。

Lの値は、90以上である。ここで、Lの値が90より小さい場合には、インクジェット記録シートが灰色がかり、画像の色彩がくすんでしまう。

又、aの値は、-2~+2の範囲である。ここで、aの値が-2より小さい場合には、インクジェット記録シートが緑色味を帯びてしまうので好ましくなく、+2より大きい場合には、インクジェット記録シートが赤味を帯びてしまうので好ましくない。

更に、bの値は、-5~0の範囲である。ここで、bの値が-5より小さい場合には、インクジェット記録シートが青味を帯びてしまうため好ましくなく、0より大きい場合には、インクジェット記録シートが黄色味を帯びてしまうため好ましくない。

支持体のインク受理層が塗工される表面のL, a, bの値が本発明の範囲内になるようにするためには、原紙層、中間層又は樹脂被覆層に各種の着色剤を添加することで達成される。添加される着色剤は、耐光性や耐熱性に優れたものが好ましく、インク受理層の色調や塗工量に応じて適宜添加量を変えて使用することができる。このような着色剤としては、白色では二酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、クレー、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム等、青色ではコバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルー等、赤色ではキナクリドンレッド、アントラキノンレッド、ビスアゾレッド、イソインドリノンレッド等、黄色ではビスアゾイエロー、イソインドリノンイエロー等、紫色ではコバルトバイオレット、フアストバイオレット、マンガン紫等の顔料及び染料や、スチルベン系、ジスチルベン系、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、イミダゾール系、ベンゾイミダゾール系、ピラゾリン系等の蛍光染料を用いることができる。

支持体であるポリオレフィン樹脂被覆紙用の原紙としては、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できる。このような原紙を構成するパルプとしては、天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等が単独で、もしくは混合して用いられる。又、原紙には上記顔料や染料のほかに、一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、定着剤、導電剤、pH調整剤等の添加剤を配合してもよい。

そして、原紙には顔料、染料、水溶性樹脂、樹脂エマルジョン、サイズ剤、紙力増強剤、導電剤、アンカー剤等が塗工又は含浸されていても良い。更に、これらの原紙は表面平滑性を向上させるために、抄造中又は抄造後にマシンカレンダー、熱カレンダー、ソフトカレンダー、スーパーカレンダー等により、圧力や熱を加えて平滑化することが好ましい。

ポリオレフィン樹脂被覆紙は、走行する原紙上に加熱溶融したポリオレフィン 樹脂を流延する溶融押出塗工法やポリオレフィン樹脂エマルジョンを塗工、乾燥 するエマルジョン塗工法等により製造される。又、樹脂被覆層は、原紙の片面又 は両面に設けることができるが、カール防止の点から両面に設けることが好まし い。更に、ポリオレフィン樹脂被覆紙を製造する際には、ポリオレフィン樹脂と 原紙の接着性を向上させるために、原紙にコロナ放電処理、火炎処理及びアンカー層塗工等の表面活性化処理を施すことが好ましい。

樹脂被覆層を構成するポリオレフィン樹脂としては、エチレン、プロピレン、 1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘ プテン、1-オクテン、1-ノネン等の単独重合物や共重合物を用いることがで きる。又、樹脂被覆層には、上記のポリオレフィン樹脂、顔料及び染料のほかに 、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、接着剤及び硬化剤等の各種添加剤 を配合することができる。

樹脂被覆層の構成は、単層又は多層のいずれでも良く、多層の各層を互いに異なる組成とすることも同一組成とすることも可能である。又、多層からなる樹脂被覆層を形成する際には、二層以上を一度に塗工しても、一層ずつ逐次塗工しても良い。更に、樹脂被覆層の厚さは良好な平滑性を得るために、 $10 \mu m$ 以上であることが好ましい。

支持体とインク受理層の接着性を高める、インクジェット記録シートの表面反射特性を向上させる等の目的のために、支持体とインク受理層の間に中間層を設けても良い。このような中間層には、上記の顔料や染料のほかに、水溶性樹脂、樹脂エマルジョン、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、濃縮剤、p H調節剤等を配合することができる。

このような中間層は、ロッド方式、ワイヤーバー方式、スライドホッパー方式

カーテン方式、エクストルージョンダイ方式、エアーナイフ方式、ロール方式、 ブレード方式等の一般的な塗工方法により、支持体上に塗工される。

第3の側面と同様に、インク受理層にはインク受理性を高めるために、種々の 顔料や樹脂が他の添加剤とともに用いられる。

インク受理層は、支持体の少なくとも片面に設けられるが、両面印字を行う、 カールを防止する等の目的で、支持体の両面に設けても良い。又、インク受理層 は、単層又は二層以上の多層のいずれであっても良く、多層の場合には、各層を 互いに異なる組成とすることも同一組成とすることも可能である。更に、多層を 形成する場合には、二層以上を一度に塗工しても、一層ずつ逐次塗工しても良い

インク受理層の乾燥塗工量は、1~30g/m²の範囲であることが好ましい。 インク受理層の乾燥塗工量が1g/m²未満の場合には、インク受理性が劣るため 、印字後インクが溢れ、画像の色混じりや擦れによる汚染が発生しやすくなる。 又、30g/m²を超える場合には、インクの沈み込みによる画像解像度の低下や 、記録シートのカール等の問題が発生する。

このようなインク受理層又は中間層は、ロッド方式、ワイヤーバー方式、スライドホッパー方式、カーテン方式、エクストルージョンダイ方式、エアーナイフ方式、ロール方式、ブレード方式等の一般的な塗工方法により、支持体上に塗工される。

支持体のカールを防止する、ブロッキングを防止する、導電性を高める、鉛筆 やボールペン加筆性を付与する等の目的で、支持体のインク受理層と反対側に裏 塗層を設けても良い。このような裏塗層には、顔料、水溶性樹脂、樹脂エマルジョン、界面活性剤、導電剤、硬化剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、粘度安定剤、p H調節剤等を配合することができる。

このような裏塗層は、ロッド方式、ワイヤーバー方式、スライドホッパー方式 、カーテン方式、エクストルージョンダイ方式、エアーナイフ方式、ロール方式 、ブレード方式等の一般的な塗工方法により、支持体上に塗工される。

第4の側面においては、インク受理層を塗工するポリオレフィン樹脂被覆層表面のCIELAB分類によるL, a, bが特定の範囲内にあるポリオレフィン樹脂被覆紙を支持体として用いることにより、視覚的に優れた白色度を有し、画像

の鮮鋭度が高く、色再現性が良好なインクジェット記録シートが得られる。

更に第5の側面を説明する。インク受理層表面のL, a, bの値が本発明の範囲内になるようにするためには、インク受理層中に各種の着色剤を添加することで達成される。

添加される着色剤としては、着色顔料、着色染料、蛍光染料等が挙げられ、支 特体、或はインク受理層の塗工量等に応じて適宜添加量を変えて使用することが できる。

支持体としては、第3の側面で挙げたもの等が用いられる。

インク受理層は、インク吸収性を高め、ドット再現性と耐水性を向上させるために、主として非球状カチオン性コロイダルシリカ及びバインダーで構成される

非球状カチオン性コロイダルシリカは、非球状のコロイダルシリカの表面を含水金属酸化物で被覆してカチオン変性したものである。本発明で言う非球状とは、実質的に球状でないという意味であり、針状或は繊維状のものが好ましく用いられる。その大きさとしては、長軸が数nm~500m程度の大きさのものが好ましい。

非球状コロイダルシリカをカチオン変性するための含水金属酸化物としては、 含水酸化アルミニウム、含水酸化ジルコニウム、含水酸化錫等が用いられ、特に 含水酸化アルミニウムでカチオン変性されたものが好ましく用いられる。カチオン変性の方法としては、米国特許第3,007,878号、特公昭47-269 59号公報等に記載された方法で行うことが出来る。

非球状カチオン性コロイダルシリカにおいて、カチオン変性剤である含水金属酸化物の被覆量としては、シリカ(Si0₂換算)に対して重量換算で1~30重量%が適当である。カチオン変性剤の被覆量が少な過ぎると、インクジェット記録用シートのドット再現性及び耐水性が悪化し、一方、多過ぎるとインク受理層の皮膜が脆弱となってヒビ割れを起こしやすくなるため、2.5~25重量%が特に好ましく、5~20重量%が最も好ましい。又、非球状カチオン性コロイダルシリカの分散液中には、コロイド安定剤等の目的で酢酸、クエン酸、硫酸、リン酸等の酸成分を含有してもよい。このような非球状カチオン性コロイダルシリカの具体例としては、日産化学株式会社製のST−特殊変性シリーズをあげること

が出来る。

インク受理層に用いられるバインダーとしては、以下のポリマーが挙げられる 。石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、酵素処理ゼラチン、ゼラチン誘導体、例 えばフタール酸、マレイン酸、フマール酸等の二塩基酸の無水物と反応したゼラ

チン等の各種のゼラチン、各種ケン化度のポリビニルアルコール、カルボキシ変 性、カチオン変性及び両性のポリビニルアルコール又はそれらの誘導体、酸化澱 粉、カチオン化澱粉、エーテル化澱粉等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース 、ヒドロキシエチルセロルース等のセルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、 ポリビニルピリジウムハライド、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸メタクリル 酸共重合体塩、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニ ルエーテル、アルキルビニルエーテル・無水マレイン酸共重合体、スチレン・無 水マレイン酸共重合体又はそれらの塩、ポリエチレンイミン等の合成ポリマー、 スチレン・ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート・ブタジエン共重合体等 の共役ジエン系共重合体ラテックス、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル・マレイン酸 エステル共重合体、酢酸ビニル・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・酢酸 ビニル共重合体等の酢酸ビニル系重合体ラテックス、アクリル酸エステル重合体 、メタクリル酸エステル重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、スチ レン・アクリル酸エステル共重合体等のアクリル系重合体又は共重合体のラテッ クス、塩化ビニリデン系共重合体ラテックス等或はこれらの各種重合体のカルボ キシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス、メラミン樹 脂、尿素樹脂等の熱硬化合成樹脂系等の水性接着剤及びポリメチルメタクリレー ト、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル・酢酸ビニルコー ポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の合成樹脂系接着剤等のポ リマーを単独或は併用して含有せしめることができる。

これらのポリマーの使用量は、インク吸水性に対するドット再現性や耐水性との相反するバランスを考慮すると、非球状カチオン性コロイダルシリカの固形分100重量部に対して、2~100重量部が適当であるが、5~30重量部が特に好ましい。

インク受理層中には、画像の鮮鋭度を向上させる目的で各種の界面活性剤を含

有せしめることができる。そのような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系のいずれのタイプでもよく、又低分子のものでも 高分子のものでもよい。又、1種もしくは2種以上の界面活性剤を併用して含有 せしめてもよい。

界面活性剤の好ましい具体例としては、長鎖アルキルベンゼンスルフォン酸塩、長鎖、好ましくは分枝アルキルスルフォコハク酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤、長鎖、好ましくは分枝アルキル基含有フェノール及びポリアルキレンオキサイドエーテル、長鎖アルキルアルコールのポリアルキレンオキサイドエーテル等のノニオン系界面活性剤、特公昭47-9303号公報、米国特許第3,589,906号等に記載のフルオロ化界面活性剤等を挙げることができる。

界面活性剤の添加量としては、インク受理層の乾燥固形重量に対して 0.1~ 7重量%が好ましく、0.5~3重量%が更に好ましい。

インク受理層中には、非球状カチオン性コロイダルシリカ及びバインダー、界 面活性剤の他に各種添加剤を含有せしめることができる。

例えば、シリカ、コロイダルシリカ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸 化チタン、酸化亜鉛等の顔料、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリン グ剤、ポリマーの硬膜剤として、活性ハロゲン化合物、ビニルスルフォン化合物 、アジリジン化合物、エポキシ化合物、アクリロイル化合物、イソシアネート化 合物等の硬膜剤、防腐剤として、特開平1-102551号公報に記載のPーヒ ドロキシ安息香酸エステル化合物、ベンズイソチアゾロン化合物、イソチアゾロ ン化合物等、特開昭63-204251号及び特開平1-266537号公報等 に記載の着色顔料、着色染料、蛍光染料等、紫外線吸収剤として、ヒドロキシー ジ-アルキルフェニル基を2位に有するベンゾトリアゾール化合物等、酸化防止 剤として、特開平1-105245号公報に記載のポリヒンダードフェノール化 合物等、鉛筆加筆剤として、澱粉粒、硫酸バリウム、シリカ等の有機又は無機の 粒子径0.2~5μπの微粒子、特公平4-1337号公報等に記載のオルガノ ポリシロキサン化合物、pH調節剤として、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、硫酸、塩 酸、リン酸、クエン酸等、オクチルアルコール、シリコン系消泡剤等の各種添加 剤を

適宜組み合わせて含有せしめることができる。

インク受理層の乾燥塗工量は、 $1 \sim 3 \, 0 \, \mathrm{g/m^2}$ であることが好ましい。インク受理層の塗工量が $1 \, \mathrm{g/m^2}$ 未満の場合には、インク受理性が劣るため、印字後インクがインク受理層から溢れ、画像の色混じりや擦れによる汚染が発生しやすくなる。又、 $3 \, 0 \, \mathrm{g/m^2}$ を超える場合には、インクの沈み込みによる画像解像度の低下や、記録シートのカール等の問題が発生する。

インク受理層塗液の塗工方法としては、ロッド方式、ワイヤーバー方式、スライドホッパー方式、カーテン方式、エクストルージョンダイ方式、エアーナイフ方式、ロール方式、ブレード方式等の一般的な塗工方法が用いられる。

第3の側面と同様に、インク受理層は、単層又は二層以上の多層のいずれであっても良い。多層の場合、各層を互いに異なる組成とすることも同一の組成とすることもできる。多層を形成する場合、二層以上を一度に塗工しても、一層ずつ逐次塗工しても良い。

インク受理層は、支持体の少なくとも片面に設けられるが、両面印字を行う、 或はカールを防止する等の目的で、支持体の両面に設けても良い。

第5の側面においては、主として非球状コロイダルシリカ及びバインダーで構成されるインク受理層を設け、インク受理層表面の明度指数L、知覚色度指数 a 及びbの値を特性範囲内にすることにより、視覚的に優れた白色度を有し、画像の鮮鋭度が高く、色再現性が良好であり、且つドット再現性及び耐水性に優れたインクジェット記録シートが得られる。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限定 されるものではない。なお、部とあるのは重量部を意味する。

例 1

LBKPからなる坪量100g/m²の原紙の表面に、低密度ポリエチレン85 重量部と二酸化チタン15重量部からなる樹脂組成物を25g/m²塗布し、裏面 に、高密度ポリエチレン50重量部と低密度ポリエチレン50重量部からなる樹 脂組成物を20g/m²塗布して、樹脂被覆紙を作製した。樹脂被覆紙の表面をコ ロナ処理した後、下記配合のインク受理層塗液を乾燥後の重量が8g/m²になる ようにエクストルージョン法により塗布した。直ちに10秒間冷却セットし、それから温度と湿度を調節しながら徐々に温度を上げる乾燥ゾーンを通過させ、表面湿球温度が20℃以下になるように乾燥ゾーンの温湿度をコントロールして、インクジェット記録シートを作製した。

(インク受理層配合1)

低分子量ゼラチン (分子量9万5千)

50部

カルボキシメチルセルロース (分子量8万、エーテル化度0.8%) 50部 ムコクロル酸 0.3部

例 2

実施例1の支持体上に実施例1と同様にして、下記配合のインク受理層塗液を 塗布し、インクジェット記録シートを作製した。

(インク受理層配合2)

低分子量ゼラチン (分子量7万)

30部

カルボキシメチルセルロース (分子量8万、エーテル化度0.8%) 70部 ムコクロル酸 0.2部

例3

実施例1の支持体上に実施例1と同様にして、下記配合のインク受理層塗液を 塗布し、インクジェット記録シートを作製した。

(インク受理層配合3)

低分子量ゼラチン (分子量7万)

50部

カルボキシメチルセルロース (分子量8万、エーテル化度0.8%)50部ムコクロル酸0.05部

例 4

実施例1の支持体上に実施例1と同様にして、下記配合のインク受理層塗液を 塗布し、インクジェット記録シートを作製した。

(インク受理層配合4)

低分子量ゼラチン(分子量7万)

50部

カルボキシメチルセルロース (分子量10万、エーテル化度1.0%) 50部 ムコクロル酸 0.5部 例 5

実施例1の支持体上に実施例1と同様にして、下記配合のインク受理層塗液を 塗布し、インクジェット記録シートを作製した。

(インク受理層配合5)

低分子量ゼラチン (分子量7万)

50部

カルボキシメチルセルロース (分子量10万、エーテル化度1.0%) 50部 ムコクロル酸 0.3部

例 6

実施例1において、支持体として用いた樹脂被覆紙を厚さ100μmのポリエ チレンテレフタレートフィルムに変更した以外は実施例1と同様にして、下記配 合のインク受理層塗液を塗布し、インクジェット受像シートを作製した。

(インク受理層配合6)

低分子量ゼラチン (分子量7万)

50部

カルボキシメチルセルロース (分子量8万、エーテル化度0.8%) 50部 ムコクロル酸 0.3部

例 7

実施例1の支持体上に実施例1と同様にして、下記配合のインク受理層塗液を 塗布し、インクジェット記録シートを作製した。

(インク受理層配合7)

低分子量ゼラチン (分子量12万)

50部

カルボキシメチルセルロース (分子量8万、エーテル化度0.8%) 80部 ムコクロル酸 0.3部

例8

実施例1の支持体上に実施例1と同様にして、下記配合のインク受理層塗液を 塗布し、インクジェット記録シートを作製した。

(インク受理層配合8)

低分子量ゼラチン(分子量7万)

20部

カルボキシメチルセルロース (分子量8万、エーテル化度0.8%) 80部 ムコクロル酸 0.1部 例 9

実施例1の支持体上に実施例1と同様にして、下記配合のインク受理層塗液を 塗布し、インクジェット記録シートを作製した。

(インク受理層配合9)

低分子量ゼラチン (分子量7万)

50部

カルボキシメチルセルロース (分子量8万、エーテル化度0.8%) 50部 ムコクロル酸 0.04部

. . .

例10

実施例1の支持体上に実施例1と同様にして、下記配合のインク受理層塗液を 塗布し、インクジェット記録シートを作製した。

(インク受理層配合10)

ゼラチン (分子量7万)

50部

カルボキシメチルセルロース (分子量8万、エーテル化度0.8%) 50部 ムコクロル酸 0.6部

例11

実施例1の支持体上に実施例1と同様にして、下記配合のインク受理層塗液を 塗布し、インクジェット記録シートを作製した。

(インク受理層配合11)

低分子量ゼラチン(分子量7万)

5 0 部

カルボキシメチルセルロース (分子量12万、エーテル化度0.8%) 50部 ムコクロル酸 0.3部

例12

実施例1の支持体上に実施例1と同様にして、下記配合のインク受理層塗液を 塗布し、インクジェット記録シートを作製した。

(インク受理層配合12)

低分子量ゼラチン (分子量7万)

5 0 部

カルボキシメチルセルロース (分子量8万、エーテル化度0.8%) 50部 ムコクロル酸 0.3部

上記の如くして得られた各シートについて、HEWLETT PACKARD

社製Desk Writer Cインクジェットプリンターを用いて画像を記録し、下記の品質試験を行い、評価結果を表1に示した。

[画像部ムラ]

画像部を目視で観察し、特に重色部でのムラの有無を判定した。

[にじみ]

単色もしくは重色を連続で記録して、隣接する印字部が相互もしくは片方ににじ み出していないかを目視判定した。

〔文字描画性〕

記録された文字の描画性に関して高濃度で鮮明か否かを目視判定した。

〔塗布性〕

インク受理層塗液を塗布する際に、粘度が高いために塗布が困難かどうかを判定 した。

評価基準は次の通りである。◎:問題点がなく非常に優れている、○:優れている、△:使用可能である、×:劣る。

表 1

試	料	画像部ムラ	にじみ	文字描画性	塗布性
例	1	0	0	0	©
例	2	0	0	0	©
例	3	©	⊚	0	0
例	4	0	0	©	©
例	5	0	0	0	0
例	6	©	©	0	©
例	7	×	0	×	0
例	8	0	×	0	0
例	9	0	0	×	©
例	10	0	×	0	0
例	11	0	0	0	×
例	12	0	0	0	×

表1の結果から明らかなように、例1~6のインクジェット記録シートは、い

ずれの評価項目においても良好な結果が得られた。これに対し、例7の如くゼラチンの分子量が高い場合には、カルボキシメチルセルロースとの相溶性が悪いため、インク受容性が均一でなく、画像部のムラが見られ、文字描画性が劣る。例8の如く低分子量ゼラチンの含有量が少ない場合や例10の如くムコクロル酸の含有量が多い場合には、インク受理層のインク受容性が劣るため画像部のにじみが著しい。例9の如くムコクロル酸の含有量が少ない場合には、受理層皮膜の硬化が不十分であるため、印字後受理層が流れだし、文字描画性が劣る。例11の如くカルボキシメチルセルロースの分子量が高い場合や例12の如くカルボキシメチルセルロースの分子量が高い場合や例12の如くカルボキシメチルセルロースのカ子量が高い場合には、塗液粘度が上昇し、塗布性が悪化する。

上述の様に、画像の鮮明性、解像性、均一性とインクの吸着性に優れたインクジェット記録シートを得ることが出来る。

例13

LBKPからなる坪量100g/m²の原紙の表面に、低密度ポリエチレン85 重量部と二酸化チタン15重量部からなる樹脂組成物を16g/m²塗布し、裏面 に、高密度ポリエチレン60重量部と低密度ポリエチレン40重量部からなる樹脂組成物を16g/m²塗布して、樹脂被覆紙を作製した。樹脂被覆紙の表面をコロナ処理した後、ジプロピレングリコールのエチレンオキシド付加物とアジピン酸モノエステルとを反応させて得られた高分子化合物(平均分子量12万)20 重量部に、ポリビニルアルコール80重量部を加えて調製した固形分10%のインク受理層塗液を乾燥重量が10g/m²になるようにバーコーターにより塗布、乾燥してインクジェット記録シートを作製した。

例14

例13の支持体上に実施例13と同様にして、ポリエチレングリコールとテレフタル酸ジメチルから得られた高分子化合物(分子量7万)20重量部に、ポリビニルアルコール80重量部を加えて調製した固形分10%のインク受理層塗液を塗布し、インクジェット記録シートを作製した。

例15

例13の支持体上に実施例13と同様にして、ポリテトラメチレングリコールのエチレンオキシド付加物とピロメリット酸二無水物から得られた高分子化合物(平均分子量17万)20重量部に、ポリビニルアルコール80重量部を加えて調製した固形分10%のインク受理層塗液を塗布し、インクジェット記録シートを作製した。

例16

例13の支持体上に実施例13と同様にして、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物と無水コハク酸から得られた高分子化合物(平均分子量4万)20 重量部に、ポリビニルアルコール80重量部を加えて調製した固形分10%水溶液を塗布し、インクジェット記録シートを作製した。

例17

例13の支持体上に実施例13と同様にして、ポリエチレングリコールと4, 4'ーメチレンビスー(フェニルイソシアネート)から得られた高分子化合物(平均分子量32万)20重量部に、ポリビニルアルコール80重量部を加えて調 製した固形分10%水溶液を塗布し、インクジェット記録シートを作製した。 例18

例13の支持体上に実施例13と同様にして、実施例13に用いたと同じ高分子化合物3重量部に、ポリビニルアルコール97重量部を加えて調製した固形分10%のインク受理層塗液を塗布し、インクジェット記録シートを作製した。例19

例13の支持体上に実施例13と同様にして、実施例13に用いたと同じ高分子化合物の10%水溶液を塗布し、インクジェット記録シートを作製した。 例20

例13の支持体上に実施例13と同様にして、実施例13に用いたと同じ高分子化合物1重量部に、ポリビニルアルコール99重量部を加えて調製した固形分10%のインク受理層塗液を塗布し、インクジエット記録シートを作製した。 例21

例13の支持体上に実施例13に用いたと同じ塗液を乾燥後の重量が1g/m²になるように塗布してインクジェット記録シートを作製した。

例22

例13の支持体上に実施例13に用いたと同じ塗液を乾燥後の重量が30g/m²になるように塗布してインクジェット記録シートを作製した。

例23

例13の支持体上に実施例13に用いたと同じ塗液を乾燥後の重量が0.5g /m²になるように塗布してインクジェット記録シートを作製した。

例24

例13の支持体上に実施例13に用いたと同じ塗液を乾燥後の重量が40g/m²になるように塗布してインクジェット記録シートを作製した。

例25

例13において、支持体として用いた樹脂被覆紙を厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルムに変更した以外は実施例13と同様にして、インクジェット記録シートを作製した。

例26

例13の支持体上に実施例13と同様にして、ポリビニルアルコールの10% 水溶液を塗布し、インクジェット記録シートを作製した。

例27

例26において、支持体として用いた樹脂被覆紙を厚さ100μmのポリエチ レンテレフタレートフィルムに変更した以外は例26と同様にして、インクジェット記録シートを作製した。

上記の如くして得られた各インクジェット記録シートについて、

HEWLETT PACKARD社製Desk Writer 5 5 0 Cカラーインクジェットプリンターを用いて画像を記録し、下記の品質試験を行い、評価結果を表 2 に示した。

[画像の鮮明性]

単色若しくは重色を連続で記録して、隣接する印字部が相互若しくは片方に滲み出していないかを目視判定した。

〔乾燥性〕

印字直後の重色ベタ印字部を観察してインクの乾燥状態を目視判定した。

〔塗布性〕

インク受理層の表面を観察して、バー筋、光沢ムラの状態を目視判定した。

評価基準は次の通りである。◎:非常に優れている、○:優れている、△:使 用には差し支えない、×:不良であり使用できない。

表 2

試 料	画像の鮮明性	乾 燥 性	塗 布 性
例 13	©	0	0
例 1 4	0	0	0
(A) 15	©	0	0
例 16	Δ	Δ	©
例 17	0	©	Δ
例 18	0	0	©
例 19	0	0	0
例 20	Δ	Δ	©
例 21	0	0	©
例 22	0	0	0
例 23	Δ	Δ	o
例 24	Δ	©	©
例 25	0	0	©
例 26	×	×	©
例 27	×	×	©

表2の結果から明らかなように、例13~25のインクジェット記録シートは 、いずれの評価項目においても良好な結果が得られた。

これに対し、例26及び27の如く、特定の高分子化合物を使用しない場合にはインクの吸収及び乾燥が不十分で鮮明な画像が得られなかった。

上述の様に、画像が鮮明で、インクの乾燥性に優れたインクジェット記録シートを得ることが出来る。

LBKP70%とNBKP30%からなる坪量100g/m²の上質紙の表面に、エアーナイフコーターを用いて、下記配合のインク受理層塗液を乾燥塗工量が10g/m²になるように塗工し、乾燥し、インクジェット記録シートを作製した

<インク受理層塗液配合1>

シリカ(塩野義製薬製、カープレックスFPS-2)	100部
コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックスC)	20部
ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA110)	30部
染料定着剤(BASFジャパン製、カチオファストPL)	5 部
青色染料 (BASFジャパン製、ブルー16L)	0.002部
赤色染料(日本化薬製、Red G)	0.002部
蛍光染料 (日本曹達製、Kaycoll BUL)	1部
界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40)	0.01部
例 2 9	

坪量84.9g/m²のコート紙の表面に、エアーナイフコーターを用いて、実施例28のインク受理層塗液を乾燥塗工量が10g/m²になるように塗工、乾燥し、インクジェット記録シートを作製した。

例30

厚さ100μmの白色ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面にワイヤー バーコーターで下記配合のインク受理層塗液を乾燥塗工量が8g/m²になるよう に塗工、乾燥し、インクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層途液配合2>

コロイダルシリカ(日産化学)	製、スノーテックス	(C)	100部
カルボキシメチルセルロース	(第一工業製薬製、	セロゲンBSHー	12)

100部

青色染料 (BASFジャパン製、ブルー16L)0.002部赤色染料 (日本化薬製、Red G)0.002部蛍光染料 (日本曹達製、Kaycoll BUL)0.5部界面活性剤 (日本油脂製、トラックスK-40)0.02部

例31

坪量142.5g/m²のポリエチレンラミネート紙の表面に、ワイヤーバーコーターを用いて実施例30のインク受理層塗液を乾燥塗工量が8g/m²になるように塗工、乾燥し、インクジェット記録シートを作製した。

例32

例28において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は全く同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合3>

シリカ(塩野義製薬製、カープレックスFPS-2)	100部
コロイダルシリカ (日産化学製、スノーテックスC)	20部
ポリビニルアルコール (クラレ製、PVA110)	3 0 部
染料定着剤(BASFジャパン製、カチオファストPL)	5 部
界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40)	0.01部
例33	

例28において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は全く同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合4>

シリカ(塩野義製薬製、カープレックスFPS-2)	100部
コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックスC)	20部
ポリビニルアルコール (クラレ製、PVA110)	3 0 部
染料定着剤(BASFジャパン製、カチオファストPL)	5 部
青色染料 (BASFジャパン製、ブルー16L)	0.002部
蛍光染料 (日本曹達製、Kaycoll BUL)	1 部
界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40)	0.01部
例34	

例28において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は全く同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合5>

シリカ (塩野義製薬製、カープレックスFPS-2) 1 0 0 部

コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックスC)	20部
ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA110)	30部
染料定着剤(BASFジャパン製、カチオファストPL)	5 部
青色染料(BASFジャパン製、ブルー16L)	0.002部
赤色染料(日本化薬製、Red G)	0.01部
蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL)	1 部
界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40)	0.01部
例35	

例28において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は全く同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合6>

シリカ(塩野義製薬製、カープレックスFPS-2)	100部
コロイダルシリカ (日産化学製、スノーテックスC)	20部
ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA110)	3 0 部
染料定着剤 (BASFジャパン製、カチオファストPL)	5部
赤色染料(日本化薬製、Red G)	0.002部
蛍光染料 (日本曹達製、Kaycoll BUL)	1 部
界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40)	0.01部
例36	

例28において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は全く同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合7>

シリカ(塩野義製薬製、カープレックスFPS-2)	100部
コロイダルシリカ (日産化学製、スノーテックスC)	20部
ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA110)	3 0 部
染料定着剤(BASFジャパン製、カチオファストPL)	5 部
青色染料(BASFジャパン製、ブルー16L)	0.01部
赤色染料(日本化薬製、Red G)	0.002部
蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL)	1 部

界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40)

0.01部

上記のようにして得られたインクジェット記録シートの明度指数 L、知覚色度指数 a 及び b の値をミノルタ製色彩色差計 CR-100 により測定し、視覚評価結果と共に表 1 にまとめて示した。

表 3

実施例 又は 比較例	L	a	b	視覚評価
例 28	87.58	-0.62	-1. 8 7	良好な白色
29	8 8. 7 3	1. 0 8	2. 1 7	良好な白色
30	93.29	-1, 2 5	-2. 2 8	良好な白色
31	91.46	0. 7 5	-1.51	良好な白色
32	83.29	-0. 2 4	3. 8 6	灰色味、 黄色味が強い
33	8 9. 2 3	-2.98	-2.65	緑色味が強い
34	8 8. 1 6	2, 3 2	0.39	赤味が強い
35	89.54	1. 2 7	3. 1 5	黄色味が強い
36	87.50	-1.84	-3.83	青味が強い

表3の結果から明らかなように、例28~31のインクジェット記録シートは 、視覚的に優れた白色度を有し、画像の色再現性も良好であった。

これに対し、例32のインクジェット記録シートは、青色染料、赤色染料及び 蛍光染料を添加しなかったため、Lの値が低下して灰色味が強くなり、黄色味も 強くなった。例33のインクジェット記録シートでは、赤色染料を添加しなかっ たため、aの値が低下して緑色味が強くなった。例34のインクジェット記録シ ートでは、赤色染料を多量に添加したため、aの値が上昇して赤味が強くなった 。例35のインクジェット記録シートでは、青色染料を添加しなかったため、b の値が上昇して黄色味が強くなった。例36のインクジェット記録シートでは、 青色染料を多量に添加したため、bの値が低下して青味が強くなった。

上述の様に、インク受理層表面の明度指数L、知覚色度指数 a 及び b の値が、

特定の範囲にあるとき、視覚的に優れた白色度を有し、画像の鮮鋭度が高く、色 再現性が良好なインクジェット記録シートを得ることができる。

例37

長網抄紙機を使用して下記配合の坪量100g/m²の原紙を作製した。

<原紙配合1>

LBKP 100部

カチオン化澱粉(王子ナショナル製、CATO 302)

10部

ポリアクリルアミド(ハイモ製、ハイモロックKL-86)

0.2部

アルキルケテンダイマー(ディック・ハーキュレス製、

ハーコン601)

0.5部

ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂(ディック・ハーキュレス製、

カイメン2064)

0.5部

青色染料(日本化薬製、Blue B)

0.5部

赤色染料 (日本化薬製、Red B)

0.5部

次に、サイズプレス装置を使用して、上記原紙に下記配合の含浸液を乾燥重量が $2.0g/m^2$ になるように含浸させた。

<含浸液配合1>

ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA110)

2部

蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL)

0. 2部

導電剤(三洋化成工業製、ケミスタット6120)

1部

そして、上記原紙の裏面にコロナ放電処理を行ったのち、溶融押出塗工法により、厚さが 20μ mになるように下記配合の裏面樹脂被覆層を設けた。

<裏面樹脂被覆層配合1>

低密度ポリエチレン (密度 0.9 2 g/cm³)

30部

高密度ポリエチレン (密度 0.96g/cm³)

7 0 部

更に、上記原紙の表面にコロナ放電処理を行ったのち、溶融押出塗工法により、厚さが 2 0 μmになるように下記配合の表面樹脂被覆層を設け、支持体を作製した。

<表面樹脂被覆層配合1>

低密度ポリエチレン(密度0.92g/cm³)	74部
高密度ポリエチレン(密度 0.97g/cm³)	15部
白色顔料(アナターゼ型二酸化チタン)	10部
青色顔料(群青)	0.5部
ステアリン酸亜鉛	0.5部

上記支持体の表面にコロナ放電処理を行ったのち、エアーナイフコーターを使用して、乾燥塗工量が $0.1g/m^2$ になるように下記配合の中間層塗液を塗工、乾燥した。

<中間層塗液配合1>

ゼラチン100部硬化剤(ナガセ化成工業製、デナコールEX-810)1部界面活性剤(日本油脂製、ラピゾールB-30)0.05部

又、上記支持体の裏面にコロナ放電処理を行ったのち、ワイヤーバーコーターを使用して、乾燥塗工量が5g/m²になるように下記配合の裏塗層塗液を塗工、乾燥した。

< 裏途層途液配合1>

ゼラチン 100部 シリカ(塩野義製薬製、カープレックスFPS-2) 10部 硬化剤(ナガセ化成工業製、デナコールEX-810) 1部 導電剤(三洋化成工業製、ケミスタット6120) 1部 界面活性剤(日本油脂製、ラピゾールB-30) 0.05部

更に、中間層の上にエアーナイフコーターを使用して、乾燥塗工量が10g/m²になるように下記配合のインク受理層塗液を塗工、乾燥してインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合8>

シリカ (塩野義製薬製、カープレックスFPS-2)100部コロイダルシリカ (日産化学製、スノーテックスC)20部ポリビニルアルコール (クラレ製、PVA110)30部染料定着剤 (BASFジャパン製、カチオファストPL)5部

界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40)

(

0.01部

例38

例37の原紙の表面に、エアーナイフコーターを使用して、乾燥重量が20g /m²になるように下記配合の表面樹脂被覆層を設けた。

<表面樹脂被覆層配合2>

ポリエチレンエマルジョン(製鉄化学製、ザイクセン-A) 100部

白色顔料(硫酸バリウム)

50部

青色染料(日本化薬製、Blue B)

0.1部

赤色染料 (日本化薬製、Red B)

0.1部

又、裏面にはエアーナイフコーターを使用して、乾燥重量が20g/m²になる ように下記配合の裏面樹脂被覆層を設け、支持体を作製した。

<裏面樹脂被覆層配合2>

ポリエチレンエマルジョン(製鉄化学製、ザイクセン-A) 100部

そして、上記支持体の表面に、ワイヤーバーコーターを使用して、乾燥塗工量 が8g/m²になるように下記配合のインク受理層を塗工、乾燥し、インクジェッ ト記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合9>

ゼラチン 10部

ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA110)

3 0 部

界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40)

0.01部

例39

例37の含浸液配合を下記配合に変更した以外は例37と同様にしてインクジ エット記録シートを作製した。

<含浸液配合2>

ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA110)

2部

蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL)

0.05部

導電剤(三洋化成工業製、ケミスタット6120)

1部

例40

例37の原紙配合を下記配合に変更した以外は例37と同様にしてインクジェ

ット記録シートを作製した。

<原紙配合2>

LBKP 100部

カチオン化澱粉(王子ナショナル製、CATO 302)

10部

ポリアクリルアミド (ハイモ製、ハイモロックKL-86) 0.2部

アルキルケテンダイマー(ディック・ハーキュレス製、

ハーコン601)

0.5部

ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂(ディック・ハーキュレス製、

カイメン2064)

0.5部

青色染料(日本化薬製、Blue B)

0.5部

赤色染料 (日本化薬製、Red B)

0.2部

例41

例37の原紙配合を下記配合に変更した以外は例37と同様にしてインクジェ ット記録シートを作製した。

<原紙配合3>

LBKP 100部

カチオン化澱粉(王子ナショナル製、CATO 302)

10部

ポリアクリルアミド (ハイモ製、ハイモロックKL-86) 0.2部

アルキルケテンダイマー(ディック・ハーキュレス製、

ハーコン601)

0.5部

ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂(ディック・ハーキュレス製、

カイメン2064)

0.5部

青色染料 (日本化薬製、Blue B)

0.2部

赤色染料(日本化薬製、Red B)

0.5部

例42

例37において、表面樹脂被覆層配合を下記配合に変更した以外は例37と同 様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<表面樹脂被覆層配合3>

低密度ポリエチレン (密度 0.9 2g/cm³)

70部

1. 0部

高密度ポリエチレン (密度 0.97g/cm³)15部白色顔料 (アナターゼ型二酸化チタン)5部青色顔料 (群青)0.5部ステアリン酸亜鉛0.5部

例43

例37において、原紙配合を下記配合に変更した以外は例37と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<原紙配合4>

LBKP100部カチオン化澱粉(王子ナショナル製、CATO 302)10部ポリアクリルアミド(ハイモ製、ハイモロックKL-86)0.2部アルキルケテンダイマー(ディック・ハーキュレス製、
ハーコン601)0.5部ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂(ディック・ハーキュレス製、
カイメン2064)0.5部青色染料(日本化薬製、Blue B)0.5部

例37において、原紙配合を下記配合に変更した以外は例37と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<原紙配合5>

赤色染料(日本化薬製、Red B)

LBKP100部カチオン化澱粉(王子ナショナル製、CATO 302)10部ポリアクリルアミド(ハイモ製、ハイモロックKL-86)0.2部アルキルケテンダイマー(ディック・ハーキュレス製、ハーコン601)0.5部ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂(ディック・ハーキュレス製、カイメン2064)0.5部青色染料(日本化薬製、Blue B)0.5部

例45

例37において、表面樹脂被覆層配合を下記配合に変更した以外は例37と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<表面樹脂被覆層配合4>

低密度ポリエチレン (密度 0.92 g/cm³)70部高密度ポリエチレン (密度 0.97 g/cm³)15部白色顔料 (アナターゼ型二酸化チタン)10部ステアリン酸亜鉛0.5部

例46

例37において、表面樹脂被覆層配合を下記配合に変更した以外は例37と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<表面樹脂被覆層配合5>

低密度ポリエチレン(密度0.92g/cm³)	7	O部
高密度ポリエチレン(密度 0.97g/cm³)	1	5 部
白色顔料(アナターゼ型二酸化チタン)	1	O部
青色顔料 (群青)		1部
ステアリン酸亜鉛	0.	5部

上記のようにして得られた支持体のインク受理層を受ける表面のL、a、bの値をミノルタ製色彩色差計CR-100により測定し、インク受理層を塗工したインクジェット受像シートの視覚評価結果とともに表4にまとめて示した。

表 4

	L	а	ъ	視覚評価
例 37	91. 2 4	-0.82	-2, 2 7	良好な白色
例 38	92.36	1. 1 3	-0.95	良好な白色
例 39	90, 29	0. 7 5	-1. 2 8	良好な白色
例 40	91.80	-1.76	-3, 1 1	良好な白色
例 41	9 2. 0 8	0.41	-0.64	良好な白色
例 42	8 8. 7 4	0, 2 9	0, 8 6	灰色味、 黄色味が強い
例 43	92.63	-2, 3 1	-4, 3 5	緑色味が強い
例 44	90.82	2. 4 5	-0.49	赤味が強い
例 45	91.46	1. 3 9	1, 2 8	黄色味が強い
例 46	90.30	-1.84	-5, 8 3	青味が強い

表4の結果から明らかなように、本発明による例37~41のインクジェット記録シートは、視覚的に優れた白色度を有し、画像の色再現性も良好であった。これに対し、例42のインクジェット記録シートは、支持体の表面樹脂被覆層の白色顔料添加量が少なかったため、Lとbの値が低下して灰色味と黄色味が強くなった。例43のインクジェット記録シートは、原紙に赤色染料を添加しなかったため、aの値が低下して緑色味が強くなった。例44のインクジェット記録シートは、原紙に赤色染料を多量に添加したため、aの値が上昇して赤味が強くなった。例45のインクジェット記録シートは、表面樹脂被覆層に青色顔料を添加しなかったため、bの値が上昇して黄色味が強くなった。例46のインクジェット記録シートは、表面樹脂被覆層に青色顔料を多量に添加したため、bの値が低下して青味が強くなった。

上述の様に、視覚的に優れた白色度を有し、画像の鮮鋭度が高く、色再現性が 良好なインクジェット記録シートが得られる。

例47

LBKP70%とNBKP30%からなる坪量100g/m²の上質紙の表面に 、エアーナイフコーターを用いて、下記配合のインク受理層塗液を乾燥塗工量が Og/m²になるように塗工、乾燥し、インクジェット記録シートを作製した。

なお、下記インク受理層塗液配合中の非球状カチオン性コロイダルシリカは、 含水酸化アルミニウムでカチオン化されており、その被覆量はシリカ (Si0₂換算) に対して11.7 重量%である。

<インク受理層塗液配合10>

非球状カチオン性コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックス

-UP-AK(1))100部ポリビニルアルコール (クラレ製、PVA117)30部青色染料 (BASFジャパン製、ブルー16L)0.002部赤色染料 (日本化薬製、Red G)0.002部蛍光染料 (日本曹達製、Kaycoll BUL)1部界面活性剤 (日本油脂製、トラックスK-40)0.01部

坪量84.9g/m²のコート紙の表面に、エアーナイフコーターを用いて、実施例47のインク受理層塗液を乾燥塗工量が10g/m²になるように塗工、乾燥し、インクジェット記録シートを作製した。

例49

厚さ100μmの白色ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面にワイヤー バーコーターを用いて、実施例47のインク受理層塗液を乾燥塗工量が20g/m²になるように塗工、乾燥し、インクジェット記録シートを作製した。

例50

坪量142.5g/m²のポリエチレンラミネート紙の表面に、ワイヤーバーコーターを用いて、実施例47のインク受理層塗液を乾燥塗工量が20g/m²になるように塗工、乾燥し、インクジェット記録シートを作製した。

例51

例47において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合11>

非球状カチオン性コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックス

-UP-AK(1))100部ポリビニルアルコール (クラレ製、PVA117)30部界面活性剤 (日本油脂製、トラックスK-40)0.01部

例47において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合11>

非球状カチオン性コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックス

-UP-AK(1))100部ポリビニルアルコール (クラレ製、PVA117)30部青色染料(BASFジャパン製、ブルー16L)0.002部蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL)1部界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40)0.01部例53

例47において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合12>

非球状カチオン性コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックス

-UP-AK (1))100部ポリビニルアルコール (クラレ製、PVA117)30部青色染料 (BASFジャパン製、ブルー16L)0.002部赤色染料 (日本化薬製、Red G)0.01部蛍光染料 (日本曹達製、Kaycoll BUL)1部界面活性剤 (日本油脂製、トラックスK-40)0.01部

例47において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は同様にしてイ

ンクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合13>

非球状カチオン性コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックス

-UP-AK(1))100部ポリビニルアルコール (クラレ製、PVA117)30部赤色染料(日本化薬製、Red G)0.002部蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL)1部界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40)0.01部例55

例47において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合14>

非球状カチオン性コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックス

-UP-AK (1))100部ポリビニルアルコール (クラレ製、PVA117)30部青色染料 (BASFジャパン製、ブルー16L)0.01部赤色染料 (日本化薬製、Red G)0.002部蛍光染料 (日本曹達製、Kaycoll BUL)1部界面活性剤 (日本油脂製、トラックスK-40)0.01部

例47において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層途液配合15>

非球状カチオン性コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックス

-UP-AK (1))100部ポリビニルアルコール (クラレ製、PVA117)30部青色染料 (BASFジャパン製、ブルー16L)0.002部赤色染料 (日本化薬製、Red G)0.002部

蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL) 界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40) 1部
0.01部

例57

例47において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は同様にしてイ

ンクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合16>

非球状カチオン性コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックス

-AK)100部ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA117)30部青色染料(BASFジャパン製、ブルー16L)0.002部赤色染料(日本化薬製、Red G)0.002部蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL)1部界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40)0.01部

上記のようにして得られたインクジェット記録シートの明度指数 L、知覚色度指数 a 及び b の値をミノルタ製色彩色差計 C R - 1 0 0 により測定した。又、視覚評価も行った。更に、HEWLETT PACKARD社製 Desk Writer C インクジェットプリンターを用いて画像を記録し、下記の品質試験を行った。以上の結果をまとめて表 5 に示す。

〔ドット再現性〕

インクジェット記録画像を顕微鏡で観察し、ドットの径と形状を目視で判定した。 。ここで、評価基準は、○を良好、×を劣るとした。

〔耐水性〕

画像をインクジェット記録して30分後にインクジェット記録シートを溜め水に5分間浸漬した後、水から引き上げて乾燥し、画像の残留状態及び画像のにじみ状態を目視で判定した。ここで、評価基準は、○を良好、×を劣るとした。

表 5

	L	a	b	視覚評価	ドット 再現性	耐水性
例 47	87. 58	-0. 62	-1. 87	良好な白色	0	0
例 48	88. 73	1. 08	2. 17	良好な白色	0	0
例 49	93. 29	-1. 25	-2. 28	良好な白色	0	0
例 50	91. 46	0. 75	-1. 51	良好な白色	0	0
例 51	83, 29	-0, 24	3.86	灰色味、 黄色味が強い	0	0
例 52	89, 23	-2. 98	-2, 65	緑色味が強い	0	0
17 1 53	88. 16	2, 32	0. 39	赤味が強い	0	0
例 54	89. 54	1. 27	3, 15	黄色味が強い	0	0
例 55	87. 50	-1. 84	-3. 83	青味が強い	0	0
例 56	87. 47	-0. 58	-1.78	良好な白色	×	×
例 57	87. 65	-0. 60	-1. 80	良好な白色	×	0

表5の結果から明らかなように、例47~50のインクジェット記録シートは 、視覚的に優れた白色度を有し、画像の色再現性、ドット再現性及び耐水性も良 好であった。

これに対し、例51のインクジェット記録シートは、青色染料、赤色染料及び 蛍光染料を添加しなかったため、Lの値が低下して灰色味が強くなり、黄色味も 強くなった。例52のインクジェット記録シートでは、赤色染料を添加しなかっ たため、aの値が低下して緑色味が強くなった。例53のインクジェット記録シ ートでは、赤色染料を多量に添加したため、aの値が上昇して赤味が強くなった。 例54のインクジェット記録シートでは、青色染料を添加しなかったため、b の値が上昇して黄色味が強くなった。例55のインクジェット記録シートでは、 青色染料を多量に添加したため、bの値が低下して青味が強くなった。例56の インクジェット記録シートは、カチオン化していない非球状コロイダルシリカを 用いたため、ドット再現性及び耐水性に劣っていた。例57のインクジェット記録シートは、カチオン化した球状コロイダルシリカを用いたため、耐水性には優 れ ていたが、ドット再現性が劣る結果となった。

上述の様に、視覚的に優れた白色度を有し、画像の鮮鋭度が高く、色再現性が 良好であり、且つ耐水性の良好なインクジェット記録シートが得られる。 産業上の利用可能性

本発明のインクジェット記録シートを用いれば、優れた画像が得られるので、 該記録シートはデザインイメージのアウトプット等の多分野において使用可能で ある。 【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1995年1月6日

【補正内容】

インクジェット記録装置の性能の向上や用途の拡大に伴い、記録シートに対しても、より高度な特性が要求されるようになった。即ち、当該記録シートとしては、印字ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が早くて、印字ドットが重なった場合においてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、印字ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、且つ周辺がくっきりしてぼやけないこと等が要求される。特に、カラー記録の場合は、イエロー・マゼンタ・シアン・ブラックの単色記録だけでなく、これらの色を重ねる重色記録がなされ、インク付着量が更に多くなるために極めて厳しい性能が要求される。

更に、OHP用に従来のインク吸収層を用いた場合、たとえ透明な支持体を用いても、多孔質インク吸収層が光透過性を悪化させるという問題点があった。又、インク吸収層の表面が非多孔質の場合には光透過性は改良されるが、水性インク受容性が劣るために、画像記録印字後、インクがシート表面に長時間残存して、プリンター内でのシート搬送時に、インクが擦れて画像を汚す問題が発生する

このような問題点を解決するために、インク受容性の高い透明なインク吸収層を設けたインクジェット記録シートが多数提案されている。例えば、特開昭60 - 168651号公報ではポリビニルアルコールとポリアクリル酸系水溶性高分子の使用、特開昭60-262685号公報ではヒドロキシエチルセルロースの使用、特開昭61-181679号公報ではカルボキシメチルセルロースとポリエチレンオキサイドの混合物の使用、特開昭61-193879号公報では水溶性セルロースとポリビニルピロリドンの混合物の使用、特開昭62-263084号公報では特定pHのゼラチン水溶液から形成された受理層、又、特開平1-146784号公報ではゼラチンと界面活性剤の混合物の使用、等がそれぞれ提案されている。

これらの公報に記載されたインクジェット記録シートは、光透過性に優れ、イ

ンクの受容性が改善されてはいるが、まだ不十分であり、特にドットの再現性が 不十分で、高画質カラーハードコピー材料として供することはできなかった。

欧州特許公開第380133号公報には、記録媒体及びそれを利用した画像形成方法が記載されている。該記録媒体は、基材及び該基材上に設けられたインク受理層を具備し、該インク受理層はゲル化剤とカップリング剤との反応生成物を

含有している。該画像形成方法では、インクジェット記録を該記録媒体に適用することにより、画像が形成される。

欧州特許公開第445372号公報には、インクジェット記録用の記録媒体が開示されている。該記録媒体は、その上面に形成されたインク受理層を有するポリオレフィン被覆基材を具備し、該インク受理層はゼラチンと米デンプンの混合物を含有している。

本発明の目的は、優れた高画質のインクジェット記録シートを提供することに ある。

インクジェット記録用のインクとしては、プリンターヘッド中のコンジットや

樹脂被覆紙の樹脂層の厚みとしては特に制限はないが、一般に $5\sim50~\mu\,\mathrm{m}$ であることが好ましい。

樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウム、カオリンクレー等の白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪酸金属塩、イルガノックス1010 ®、イルガノックス1076 ®等の酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルー等の青色顔料や染料、コバルトバイオレット、フアストバイオレット、マンガン紫等のマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤等の各種添加剤を適宜組み合わせて加えることができる。

フィルムとしては、透明フィルム及び不透明フィルムのいずれでも良いが、強 度及びコストの点からポリエステルフィルムが好ましい。

支持体のインク受理層が塗布される面(表面)は、その用途に応じて、光沢面

、マット面等を有し、特に光沢面が好ましく用いられる。

支持体には、インク受理層を塗工する以前に、インク受理層塗液の塗布性を向上させるためにサブコート層を設けることができる。サブコート層には、各種水溶性高分子、ラテックス、硬化剤、界面活性剤等を適宜組み合わせて添加せしめることができる。

第1の側面と同様に支持体には、帯電防止性、搬送性、カール防止性等を付与するために、各種のバックコート層を塗設することができる。バックコート層には、無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤等を適宜組み合わせて添加せしめることができる。

第2の側面においては、エチレンオキシド鎖を含有するポリオキシアルキレングリコールと、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸低級アルキルエステル並びに有機ポリイソシアネートから選ばれた少なくとも1種類の化合物とを反応させて得られる高分子化合物をインク受理層に配合することにより、インクを速やかに吸収して、記録画像の輪郭部分での色混じりやプリンター内でのシート搬送時の擦れ汚れの生じない良好な画質のインクジェット記録シートが得られる。

表1の結果から明らかなように、例1~6のインクジェット記録シートは、いずれの評価項目においても良好な結果が得られた。これに対し、例7の如くゼラチンの分子量が高い場合には、カルボキシメチルセルロースとの相溶性が悪いため、インク受容性が均一でなく、画像部のムラが見られ、文字描画性が劣る。例8の如く低分子量ゼラチンの含有量が少ない場合や例10の如くムコクロル酸の含有量が多い場合には、インク受理層のインク受容性が劣るため画像部のにじみが著しい。例9の如くムコクロル酸の含有量が少ない場合には、受理層皮膜の硬化が不十分であるため、印字後受理層が流れだし、文字描画性が劣る。例11の如くカルボキシメチルセルロースの分子量が高い場合や例12の如くカルボキシメチルセルロースの分子量が高い場合や例12の如くカルボキシメチルセルロースの分子量が高い場合や例12の如くカルボキシメチルセルロースのエーテル化度が高い場合には、塗液粘度が上昇し、塗布性が悪化する。

上述の様に、画像の鮮明性、解像性、均一性とインクの吸着性に優れたインク

ジェット記録シートを得ることが出来る。

例13

LBKP(広葉樹晒しクラフトパルプ)からなる坪量100g/m²の原紙の表面に、低密度ポリエチレン85重量部と二酸化チタン15重量部からなる樹脂組成物を16g/m²塗布し、裏面に、高密度ポリエチレン60重量部と低密度ポリエチレン40重量部からなる樹脂組成物を16g/m²塗布して、樹脂被覆紙を作製した。樹脂被覆紙の表面をコロナ処理した後、ジプロピレングリコールのエチレンオキシド付加物とアジピン酸モノエステルとを反応させて得られた高分子化合物(平均分子量12万)20重量部に、ポリビニルアルコール80重量部を加えて調製した固形分10%のインク受理層塗液を乾燥重量が10g/m²になるようにバーコーターにより塗布、乾燥してインクジェット記録シートを作製した。例14

例13の支持体上に実施例13と同様にして、ポリエチレングリコールとテレフタル酸ジメチルから得られた高分子化合物(分子量7万)20重量部に、ポリビニルアルコール80重量部を加えて調製した固形分10%のインク受理層塗液を塗布し、インクジェット記録シートを作製した。

例15

LBKP70%とNBKP(広葉樹晒しクラフトパルプ)30%からなる坪量100g/m²の上質紙の表面に、エアーナイフコーターを用いて、下記配合のインク受理層塗液を乾燥塗工量が10g/m²になるように塗工し、乾燥し、インクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合1>

シリカ(塩野義製薬製、カープレックスFPS-2®)		1	0	0部
コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックスC®)			2	0 部
ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA110)			3	0 部
染料定着剤(BASFジャパン製、カチオファストPL®)				5部
青色染料 (BASFジャパン製、ブルー16L)	0.	0	0	2部
赤色染料(日本化薬製、Red G)	0.	0	0	2部
蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL®)				1部
界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40®)	().	0	1部

例29

坪量84.9g/m²のコート紙の表面に、エアーナイフコーターを用いて、実施例28のインク受理層塗液を乾燥塗工量が10g/m²になるように塗工、乾燥し、インクジェット記録シートを作製した。

例30

厚さ100μmの白色ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面にワイヤーバーコーターで下記配合のインク受理層塗液を乾燥塗工量が8g/m²になるように塗工、乾燥し、インクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合2>

コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックス C ®)	1 (0 部
カルボキシメチルセルロース(第一工業製薬製、セロゲンBSHー	12)	
	1 (0 部
青色染料 (BASFジャパン製、ブルー16L®) 0.	0 0	2部
赤色染料(日本化薬製、Red G) 0.	0 (2部
蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL)	0.	5部
界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40®)	0. (2部

例31

坪量142.5g/m²のポリエチレンラミネート紙の表面に、ワイヤーバーコーターを用いて実施例30のインク受理層塗液を乾燥塗工量が8g/m²になるように塗工、乾燥し、インクジェット記録シートを作製した。

例32

例28において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は全く同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合3>

シリカ(塩野義製業製、カーブレックスFPS-2®)	1	0 0 部	
コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックスC®)		20部	
ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA110)		3 0部	
染料定着剤(BASFジャパン製、カチオファストPL®)		5 部	
界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40®)	0.	0 1 部	

例33

例28において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は全く同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合4>

シリカ(塩野義製薬製、カープレックスFPS-2®)	1	0 0 部
コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックスC®)		20部
ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA110)		3 0部
染料定着剤 (BASFジャパン製、カチオファストPL®)		5 部
青色染料(BASFジャパン製、ブルー16L)	0.0	0 2部
蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL®)		1部
界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40®)	0.	0 1部

例34

例28において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は全く同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合5>

シリカ (塩野義製薬製、カープレックスFPS-2®) 100部

コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックスC®)	20部
ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA110)	30部
染料定着剤(BASFジャパン製、カチオファストPL®)	5 部
青色染料(BASFジャパン製、ブルー16L)	0. 002部
赤色染料(日本化薬製、Red G)	0.01部
蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL®)	1 部
界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40®)	0.01部

例35

例28において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は全く同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合6>

シリカ(塩野義製薬製、カープレックスFPS-2®)	1 (0 0 部
コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックスC®)	6	20部
ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA110)	(3 0 部
染料定着剤(BASFジャパン製、カチオファストPL®)		5 部
赤色染料(日本化薬製、Red G)	0.00	2部
蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL®)		1部
界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40®)	0. (0 1部

例36

例28において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は全く同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合7>

シリカ(塩野義製薬製、カープレックスFPS-2®)	1	0	0 部
コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックスC®)		2	0 部
ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA110)		3	0 部
染料定着剤 (BASFジャパン製、カチオファストPL®)			5 部
青色染料(BASFジャパン製、ブルー16L)	0.	0	1部
赤色染料(日本化薬製、Red G)	0.0	0	2 部
蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL®)			1部

界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40®)

0.01部

100部

再現性が良好なインクジェット記録シートを得ることができる。

例37

長網抄紙機を使用して下記配合の坪量100g/m²の原紙を作製した。

<原紙配合1>

LRKP

LBKI	1 0 0 1	1h
カチオン化澱粉(王子ナショナル製、CATO 302®)	10 🕏	部
ポリアクリルアミド(ハイモ製、ハイモロックKL-86®)	0. 2音	邹
アルキルケテンダイマー(ディック・ハーキュレス製、		
ハーコン 6 0 1 [®])	0. 5 f	部
ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂(ディック・ハーキュレス製、		
カイメン2064®)	0. 5 1	部
青色染料(日本化薬製、Blue B)	0. 5 1	部
赤色染料(日本化薬製、Red B)	0. 5 ž	部

次に、サイズプレス装置を使用して、上記原紙に下記配合の含浸液を乾燥重量が $2.0g/m^2$ になるように含浸させた。

<含浸液配合1>

ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA110)		2 部
蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL®)	0.	2部
導電剤(三洋化成工業製、ケミスタット6120®)		1部

そして、上記原紙の裏面にコロナ放電処理を行ったのち、溶融押出塗工法により、厚さが 20μ mになるように下記配合の裏面樹脂被覆層を設けた。

<裏面樹脂被覆層配合1>

低密度ポリエチレン (密度 0.9 2 g/cm³) 3 0部 高密度ポリエチレン (密度 0.9 6 g/cm³) 7 0部

更に、上記原紙の表面にコロナ放電処理を行ったのち、溶融押出塗工法により、厚さが20μmになるように下記配合の表面樹脂被覆層を設け、支持体を作製した。

<表面樹脂被覆層配合1>

低密度ポリエチレン (密度 0.92g/cm³)

74部

高密度ポリエチレン (密度 0.97g/cm³)

15部

白色顔料(アナターゼ型二酸化チタン)

10部

青色顔料 (群青)

0.5部

ステアリン酸亜鉛

0.5部

上記支持体の表面にコロナ放電処理を行ったのち、エアーナイフコーターを使用して、乾燥塗工量が $0.1g/m^2$ になるように下記配合の中間層塗液を塗工、乾燥した。

<中間層塗液配合1>

ゼラチン100部硬化剤(ナガセ化成工業製、デナコールEX-810®)1部界面活性剤(日本油脂製、ラピゾールB-30®)0.05部

又、上記支持体の裏面にコロナ放電処理を行ったのち、ワイヤーバーコーターを使用して、乾燥塗工量が5g/m²になるように下記配合の裏塗層塗液を塗工、 乾燥した。

<裏塗層塗液配合1>

ゼラチン	1	00部
シリカ(塩野義製薬製、カープレックスFPS-2®)		10部
硬化剤(ナガセ化成工業製、デナコールEX-810®)		1部
導電剤(三洋化成工業製、ケミスタット6120®)		1部
界面活性剤(日本油脂製、ラピゾールB-30®)	0.	05部

更に、中間層の上にエアーナイフコーターを使用して、乾燥塗工量が10g/m²になるように下記配合のインク受理層塗液を塗工、乾燥してインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合8>

シリカ(塩野義製薬製、カープレックスFPS-2®)	1	00部
コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックスC®)		20部
ポリビニルアルコール (クラレ製、PVA110)		3 0 部
染料定着剤(BASFジャパン製、カチオファストPL®)		5部
界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40®)	0.	0 1部

例38

例37の原紙の表面に、エアーナイフコーターを使用して、乾燥重量が20g /m²になるように下記配合の表面樹脂被覆層を設けた。

<表面樹脂被覆層配合2>

ポリエチレンエマルジョン(製鉄化学製、ザイクセンーA®)	ĺ	Ū	0部
白色顔料(硫酸バリウム)		5	0部
青色染料(日本化薬製、Blue B)	0.		1部
赤色染料(日本化薬製、Red B)	0.		1部

又、裏面にはエアーナイフコーターを使用して、乾燥重量が20g/m²になるように下記配合の裏面樹脂被覆層を設け、支持体を作製した。

<裏面樹脂被覆層配合2>

ポリエチレンエマルジョン(製鉄化学製、ザイクセン-A®) 100部 そして、上記支持体の表面に、ワイヤーバーコーターを使用して、乾燥塗工量が $8g/m^2$ になるように下記配合のインク受理層を塗工、乾燥し、インクジェット記録シートを作製した。

例39

例37の含浸液配合を下記配合に変更した以外は例37と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<含浸液配合2>

ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA110)		2部
蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL®)	0.	0 5部
導雷剤 (三洋化成工業製、ケミスタット6120®)		1部

例37の原紙配合を下記配合に変更した以外は例37と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<原紙配合2>

LBKP	1 0	0 部
カチオン化澱粉(王子ナショナル製、CATO 302®)	1	0部
ポリアクリルアミド (ハイモ製、ハイモロックKL-86®)	0.	2部
アルキルケテンダイマー(ディック・ハーキュレス製、		
ハーコン601®)	0.	5部
ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂(ディック・ハーキュレス製、		
カイメン2064®)	0.	5部
青色染料 (日本化薬製、Blue B)	0.	5部
赤色染料(日本化薬製、Red B)	0.	2部

例41

例37の原紙配合を下記配合に変更した以外は例37と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<原紙配合3>

LBKP	1 0	0 部
カチオン化澱粉(王子ナショナル製、CATO® 302)	1	0 部
ポリアクリルアミド (ハイモ製、ハイモロックKL-86®)	0.	2部
アルキルケテンダイマー(ディック・ハーキュレス製、		
ハーコン601®)	0.	5部
ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂(ディック・ハーキュレス製、		
カイメン2064®)	0.	5部
青色染料(日本化薬製、Blue B)	0.	2部
赤色染料(日本化薬製、Red B)	0.	5部

例42

例37において、表面樹脂被覆層配合を下記配合に変更した以外は例37と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<表面樹脂被覆層配合3>

低密度ポリエチレン (密度 0.9 2 g/cm³)

70部

高密度ポリエチレン (密度 0.97g/cm³)

15部

白色顔料(アナターゼ型二酸化チタン)

5 部

青色顔料 (群青)

0.5部

ステアリン酸亜鉛

0.5部

例43

例37において、原紙配合を下記配合に変更した以外は例37と同様にしてイ ンクジェット記録シートを作製した。

<原紙配合4>

100部 LBKP

カチオン化澱粉 (王子ナショナル製、CATO 302®)

10部

ポリアクリルアミド (ハイモ製、ハイモロックKL-86®) 0.2部

アルキルケテンダイマー(ディック・ハーキュレス製、

ハーコン601®)

0.5部

ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂(ディック・ハーキュレス製、

カイメン2064®)

0.5部

青色染料(日本化葉製、Blue B)

0.5部

例44

例37において、原紙配合を下記配合に変更した以外は例37と同様にしてイ ンクジェット記録シートを作製した。

<原紙配合5>

LBKP	100部
カチオン化澱粉(王子ナショナル製、CATO 302®)	10部
ポリアクリルアミド (ハイモ製、ハイモロックKL-86®)	0.2部
アルキルケテンダイマー(ディック・ハーキュレス製、	
ハーコン 6 0 1 ®)	0.5部
ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂(ディック・ハーキュレス製、	
カイメン2 0 6 4 ®)	0.5部
青色染料(日本化薬製、Blue B)	0.5部
赤色染料(日本化薬製、Red B)	1. 0部

例45

Og/m²になるように塗工、乾燥し、インクジェット記録シートを作製した。

なお、下記インク受理層塗液配合中の非球状カチオン性コロイダルシリカは、 含水酸化アルミニウムでカチオン化されており、その被覆量はシリカ($\mathrm{Si0}_2$ 換算)に対して1.7重量%である。

<インク受理層塗液配合10>

非球状カチオン性コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックス

-UP-AK (1) ®)		1	0	8 0 部
ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA117)			3	0 部
青色染料(BASFジャパン製、ブルー16L)	0.	0	0	2部
赤色染料(日本化薬製、Red G)	0.	0	0	2部
蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL®)				1部
界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40®)	0		0	1部

例48

坪量84.9g/m²のコート紙の表面に、エアーナイフコーターを用いて、実施例47のインク受理層塗液を乾燥塗工量が10g/m²になるように塗工、乾燥し、インクジェット記録シートを作製した。

例49

厚さ100μmの白色ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面にワイヤー

バーコーターを用いて、実施例47のインク受理層塗液を乾燥塗工量が20g/m²になるように塗工、乾燥し、インクジェット記録シートを作製した。

例50

坪量142.5g/m²のポリエチレンラミネート紙の表面に、ワイヤーバーコーターを用いて、実施例47のインク受理層塗液を乾燥塗工量が20g/m²になるように塗工、乾燥し、インクジェット記録シートを作製した。

例51

例47において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合11>

非球状カチオン性コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックス

$-\mathbf{U}\mathbf{P} - \mathbf{A}\mathbf{K}$ (1) $\mathbf{@}$)	1	0 0部
ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA117)		30部
界而活性剤(日本油脂製、トラックスK-40®)	0.	01部

例52

例47において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合11>

非球状カチオン性コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックス

$-UP-AK(1)$ \otimes)		1	0	0 部
ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA117)			3	0 部
青色染料(BASFジャパン製、ブルー16L)	0.	0	0	2 部
蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL®)				1部
界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40®)	0		0	1部

例53

例47において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合12>

非球状カチオン性コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックス

-UP-AK(1)®)100部ポリビニルアルコール (クラレ製、PVA117)30部青色染料(BASFジャパン製、ブルー16L)0.002部赤色染料(日本化薬製、Red G)0.01部蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL®)1部界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40®)0.01部

例54

例47において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合13>

非球状カチオン性コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックス

$-\mathbf{UP}-\mathbf{AK}$ (1) $\mathbf{@}$)		1	0	0 部
ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA117)			3	18 0
赤色染料(日本化薬製、Red G)	0.	0	0	2部
蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL®)				1部
界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40®)	0		0	1部

例55

例47において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合14>

非球状カチオン性コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックス

-UP-AK (1) ®)100部ポリビニルアルコール (クラレ製、PVA117)30部青色染料 (BASFジャパン製、ブルー16L)0.01部赤色染料 (日本化薬製、Red G)0.002部蛍光染料 (日本曹達製、Kaycoll BUL®)1部界面活性剤 (日本油脂製、トラックスK-40®)0.01部

例56

例47において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合15>

非球状カチオン性コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックス

$-\mathbf{UP}-\mathbf{AK}$ (1) $\mathbf{@}$)		1	0	0 部
ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA117)			3	0部
青色染料(BASFジャパン製、ブルー16L)	0.	0	0	2部
赤色染料(日本化薬製、Red G)	0.	0	0	2部
蛍光染料(日本曹達製、Kaycoll BUL®)				1部
界面活性剤(日本油脂製、トラックスK-40®)	0		0	1部

例57

例47において、インク受理層塗液を下記配合に変更した以外は同様にしてイ

ンクジェット記録シートを作製した。

<インク受理層塗液配合16>

非球状カチオン性コロイダルシリカ(日産化学製、スノーテックス

-AK®)100部ポリビニルアルコール (クラレ製、PVA117)30部青色染料 (BASFジャパン製、ブルー16L)0.002部赤色染料 (日本化薬製、Red G)0.002部蛍光染料 (日本曹達製、Kaycoll BUL®)1部界面活性剤 (日本油脂製、トラックスK-40®)0.01部

上記のようにして得られたインクジェット記録シートの明度指数 L、知覚色度指数 a 及び b の値をミノルタ製色彩色差計 C R - 1 0 0 により測定した。又、視覚評価も行った。更に、HEWLETT PACKARD社製 Desk Writer C インクジェットプリンターを用いて画像を記録し、下記の品質試験を行った。以上の結果をまとめて表 5 に示す。

〔ドット再現性〕

インクジェット記録画像を顕微鏡で観察し、ドットの径と形状を目視で判定した。 。ここで、評価基準は、○を良好、×を劣るとした。

[耐水性]

画像をインクジェット記録して30分後にインクジェット記録シートを溜め水に5分間浸漬した後、水から引き上げて乾燥し、画像の残留状態及び画像のにじみ状態を目視で判定した。ここで、評価基準は、〇を良好、×を劣るとした。

請求の範囲

- 1. 支持体上にインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、インク受理層が、分子量10万以下の低分子量ゼラチンを固形分でインク受理層を構成する固型分総量の30重量%以上、ムコクロル酸をゼラチン含有量に対して固形分で0.1~1.0重量%、並びに分子量10万以下でエーテル化度が1%以下であるカルボキシメチルセルロースからなる成分を含有することを特徴とするインクジェット記録シート。
- 2. 支持体が、ポリオレフィン樹脂被覆紙である請求項1記載のインクジェット記録シート。

- 3. 支持体が、ポリエステルフィルムである請求項1記載のインクジェット記録シート。
- 4. ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレン樹脂である請求項2記載のインクジェット記録シート。
- 5. 支持体上にインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該インク受理層が、エチレンオキシド鎖を含有するポリオキシアルキレングリコールと、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸低級アルキルエステル並びに有機ポリイソシアネートから成る群から選ばれた少なくとも1種類の化合物とを反応させて得られる高分子化合物を含有するインクジェット記録シート。
- 6. 高分子化合物が、50,000~300,000の分子量を有するものである請求項5記載のインクジェット記録シート。
- 7. インク受理層が、乾燥固形分として2重量%以上の高分子化合物を含有してなる請求項5記載のインクジェット記録シート。
- 8. インク受理層の乾燥塗布量が、 $1 \sim 3 \ O \ g / m^2$ である請求項5記載のインクジェット記録シート。
- 9. 支持体が、ポリオレフィン樹脂被覆紙である請求項5記載のインクジェット記録シート。
 - 10. 支持体が、ポリエステルフィルムである請求項5記載のインクジェット記

録シート。

- 11. 支持体上の少なくとも片面にインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該インク受理層表面が、JIS-Z8722で規定される測定方法に従い、JIS-Z8730で規定される該表面の明度指数 L、知覚色度指数 a 及び b が、それぞれ87以上、 $-2\sim+2$ 及び $-3\sim+3$ であるインクジェット記録シート。
- 12. 支持体上の少なくとも片面にインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該支持体がポリオレフィン樹脂被覆紙であり、該支持体のインク受理層を塗工する該樹脂被覆層表面が、JIS-Z8722で規定される測定方

法に従い、JIS-Z8730で規定される明度指数 L、知覚色度指数 a 及び b として、それぞれ 90以上、-2~+2及び-5~0であるインクジェット記録シート。

13. 支持体上の少なくとも片面にインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該インク受理層表面が、JIS-Z8722で規定される測定方法に従い、JIS-Z8730で規定される該表面の明度指数L、知覚色度指数a及びbが、それぞれ87以上、-2~+2及び-3~+3であり、且つ該インク受理層成分が、主として非球状カチオン性コロイダルシリカ及びバインダーで構成されてなるインクジェット記録シート。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT mal Application No PCT/JP 94/00317 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 B41M5/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Mirimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 **B41M** Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data hase consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages EP,A,O 380 133 (CANON K.K.) 1 August 1990 see page 5, line 27 - line 37; claim 1 EP,A,O 445 327 (FELIX SCHOELLER JR. GMBH & A 1-4 CO. KG.) 11 September 1991 see page 3, line 3 - line 15; claim 1 Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents: "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited in understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E' earlier document but published on or after the international filing date "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular reference; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the clocument is combined with one or more other such document, such combination being obvious to a person skilled in the art. "O" document referring to an oral disclosure, tise, exhibition or other means. document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 24 May 1994 12.09.90 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentinan 2 N.L. - 2280 HV Rijswijk Tel. (- 31-70) 360-200, Tx. 31 651 epp nl, Fax: (- 31-70) 340-3016 BACON, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

autional	application	No

PCT/JP 94/00317

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)	
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:	
1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:	
2. Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:	
3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).	
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)	
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:	
1. Claims 1-4: Ink-Jet recording sheet wherein the ink-receiving layer contains gelatin, mucochloric acid and carboxymethylcellulose. 2. Claims 5-10: Ink recording sheet wherein the ink-receiving layer contains a polyoxyalkylene glycol reaction product. 3. Claims 11-13: Ink-jet recording sheet characterised by psychometric lightness AND PERCEPTIVE CHROMATICITY INDEX.	;
1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all rearchable claims.	
2. As all searchable claims could be searches without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.	
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:	
No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:	
Remark on Protest The additional coarch fees were accompanied by the applicant's protest. No protest accompanied the payment of additional search fees.	

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Inte mail Application No

information on patent family members				
Publication date	Patent fami member(s)	ly	Publication date	
01-08-90	JP-A- 2 US-A- 5	276672 139868	13-11-90 18-08-92	
11-09-91	JP~A- 4	216990	11-08-94 07-08-92 25-08-92	
	Publication date	Publication date Patent family member(s) 01-08-90 JP-A- 2 US-A- 5 11-09-91 DE-D- 59	PCT/JP Publication date: Patent family members 01-08-90 JP-A- 2276672 U\$-A- 5139868 11-09-91 DE-D- 59006369	Publication date Patent family Publication date 01-08-90 JP-A- 2276672 13-11-90 US-A- 5139868 18-08-92

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 5/157058

(32)優先日

1993年6月28日

(33)優先権主張国

日本(JP)

(31)優先権主張番号 5/158345

(32)優先日

1993年6月29日

日本 (JP)

(33)優先権主張国

(31)優先権主張番号 5/172991

(32)優先日

1993年7月13日

(33)優先権主張国

日本(JP)

(81)指定国

EP(AT, BE, CH, DE,

DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), JP, US

(72)発明者 吉田 康峰

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三

菱製紙株式会社内